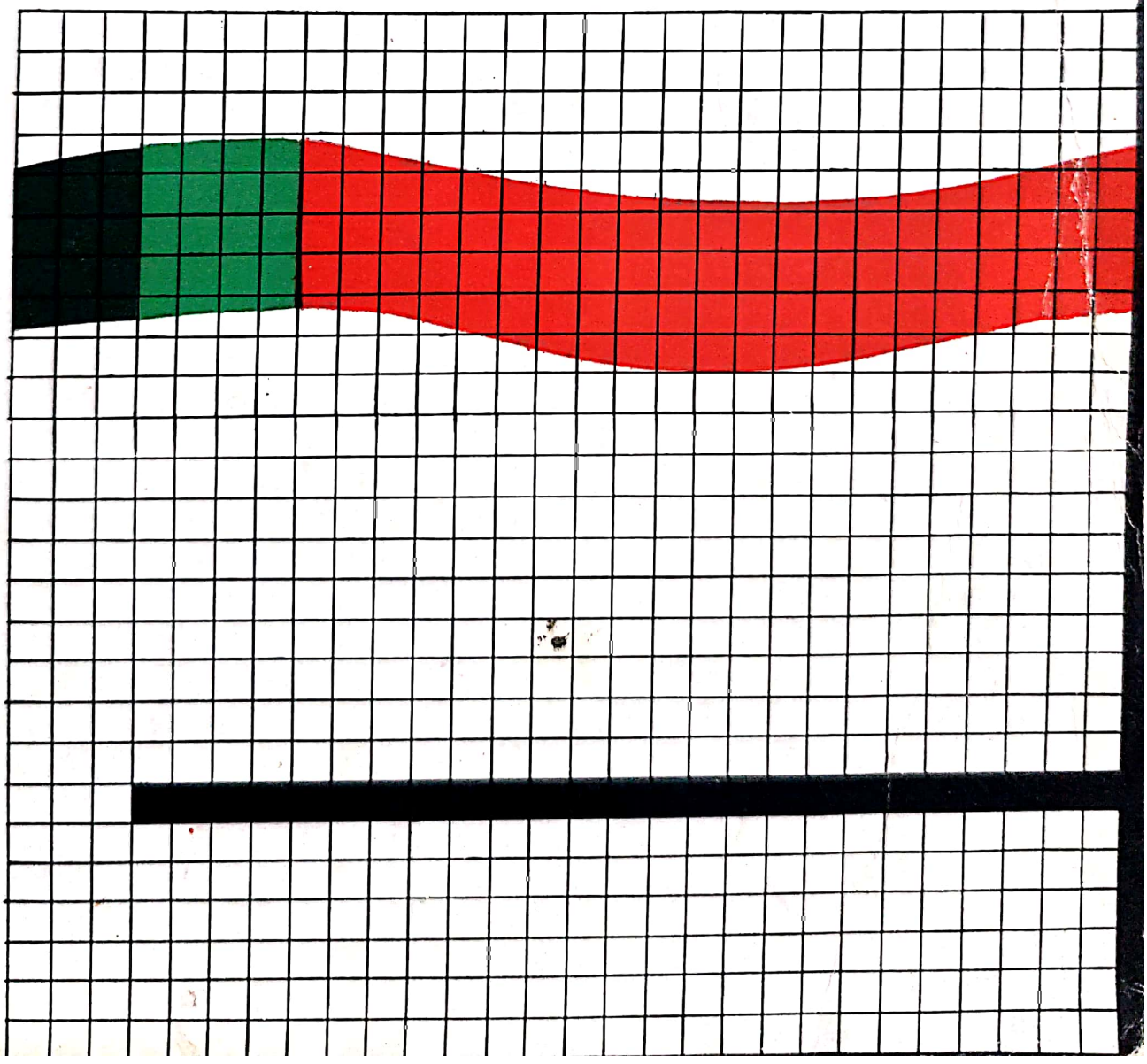
fizica straturilor subțiri și aplicațiile acestora

ion spînulescu

editura științifică



Scanned with OKEN Scanner

ION SPÎNULESCU

Fizica straturilor subțiri și aplicațiile acestora

Editura științifică, București, 1975

Scanned with OKEN Scanner

Introducere

Straturile subțiri se aplică pe scară largă în numeroase domenii ale științei și tehnicii. Cele mai spectaculoase aplicații ale straturilor subțiri metalice, semiconductoare, dielectrice etc., sînt în microelectronică, electronica frecvențelor înalte, tehnica laserilor, automatică și calculatoare etc.

Cu straturi subțiri se construiesc filtre și oglinzi optice speciale, tensometre, detectoare de radiații, bolometre, baterii solare, dispozitive optoelectronice și alte numeroase și variate dispozitive mult solicitate în industrie sau cercetare.

Ca urmare, odată cu creșterea ponderii aplicațiilor straturilor subțiri, a crescut și interesul față de proprietățile și caracteristicile acestor straturi, au fost elaborate metode noi și perfecționate de obținere a unor pelicule subțiri de înaltă calitate, adecvate diferitelor scopuri și aplicații. În ultimii ani acest interes față de straturile subțiri a crescut și mai mult și continuă să crească, ca urmare a performanțelor obținute în folosirea acestora în domenii extrem de importante și variate.

Trebuie specificat și faptul important că studierea diferitelor materiale sub formă de straturi subțiri, a devenit o metodă curentă de cercetare.

În general, proprietățile fizice și structurale ale straturilor subțiri sînt aceleași cu cele ale materialului masiv. Există și deosebiri, de cele mai multe ori în ceea ce privește proprietățile electrice ca electroconductibilitatea, mobilitatea purtătorilor etc. (mai ales în cazul substanțelor semiconductoare), sau pot apare caracteristici noi, de exemplu noi forme structurale.

În privința proprietăților optice, numeroase cercetări au arătat că ele coincid cu cele ale materialului masiv, dacă structura cristalină este aceeași. Straturile subțiri prezintă însă o mai mare ușurință în studiul spectrelor optice, în special de absorbție, datorită grosimii lor care poate fi oricît de mică (zeci sau sute de angströmi). Datorită acestui fapt, densitatea optică a probelor studiate scade apreciabil, iar în spectrele optice apare clară structura fină a benzilor de absorbție. Din cele de mai sus rezultă că, în anumite cazuri, studiul proprietăților materialelor (în special al proprietăților optice) este mult mai ușor de efectuat pe straturi subțiri, decît pe materialul masiv.

Pe lîngă interesul pur teoretic pe care îl prezintă studiul straturilor subțiri metalice, semiconductoare, feromagnetice, dielectrice etc., este necesară cunoașterea cît mai amănunțită a proprietăților acestor straturi în scopul aplicării lor în diferite domenii de mare interes economic și științific. În cele ce urmează vor fi date unele exemple concrete de aplicare a straturilor subțiri, în special în optică, microelectronică, tehnica frecvențelor foarte înalte, automatică etc.

În optică, straturile subțiri metalice și dielectrice se folosesc pentru obținerea diferitelor filtre optice, straturi antireflectante, necesare diferitelor dispozitive optice sau, din contră, pentru obținerea unor straturi reflectante și în același timp transparente numai

Scanned with OKEN Scanner

la radiații cu o anumită lungime de undă, cum este cazul oglinzilor laser. Detectoarele de radiații (în infraroșu), diferite dispozitive fotoelectrice, fotomultiplicatoare, tuburi și celule luminiscente etc., constituie de asemenea importante aplicații ale straturilor subțiri în optică sau optoelectronică, în automatică și fizica nucleară (detectoare).

În microelectronică, straturile subțiri se aplică pe scară foarte mare, mai ales în tehnica circuitelor bidimensionale, circuitelor hibride, circuitelor integrate și circuitelor reciproc integrate [2, 3, 6, 16÷19]. În electronica peliculară sau electronica circuitelor integrate bidimensional, straturile subțiri sînt folosite atît pentru realizarea diferitelor componente electronice ca rezistențe, condensatoare, circuite RC, diode și chiar tranzistori, cît și pentru asigurarea legăturilor între diferitele piese componente ale unei scheme (metalizare). În circuitele integrate de tip monolitic (scheme solide), de asemenea, se folosesc intens straturile subțiri (în special metalice) pentru realizarea condensatoarelor, a rezistențelor de valori ridicate, a metalizărilor („conductorii" de legătură) etc.

Circuitele hibride cu straturi subțiri, în care elementele active (diode, tranzistori) sînt atașate ulterior, se află în fază de producție industrială începînd cu aproape un deceniu în urmă. Realizarea schemelor peliculare integrate total presupune obținerea întregii scheme, sau a anumitor părți ale ei, în mod integral pe plachetă-suport prin operații succesive de depunere a straturilor subțiri. În această direcție mai sînt de realizat unele probleme dificile, în special de obținere a elementelor active cum sînt tranzistorii peliculari, cu parametri reproductibili și competitivi. Deși se speră rezolvarea acestor probleme în urma obținerii straturilor semiconductoare monocristaline [7], mai ademenitoare pare calea așa-numitei tehnici a circuitelor reciproc integrate.

În circuitele reciproc integrate, diodele, tranzistorii și alte structuri proprii circuitelor integrate monolitice, se realizează prin tehnici adecvate în interiorul suportului activ care constituie totodată și suportul schemei [8, 9, 19]. Rezistențele, condensatoarele și interconexiunile realizate prin metalizare se depun pe suprafața aceluiași suport activ, izolarea elementelor și pasivarea întregii scheme asigurîndu-se cu ajutorul straturilor subțiri dielectrice.

În construcția tranzistorilor, în special a tranzistorilor planari sau planaro-epitaxiali, se folosesc de obicei straturi subțiri metalice (aluminiu, aur) pentru metalizări în vederea realizării contactelor. Straturile metalice sînt utilizate și în tehnica frecvențelor foarte înalte în calitate de rezistențe, atenuatori în ghiduri de undă sau în tuburi electronice cu undă călătoare, pentru măsurarea puterii în înaltă frecvență etc.

Straturile subțiri pot fi obținute prin metode mecanice, chimice, precum și prin condensare din fază gazoasă. Prin condensare din fază gazoasă straturile subțiri pot fi obținute prin mai multe procedee: prin evaporare termică în vid, prin pulverizare catodică, prin pulverizare în plasmă, prin reacție în fază de vapori (creștere epitaxială) prin reacții de oxidare (pelicule dielectrice) etc.

Cel mai utilizat procedeu de obținere a straturilor subțiri prin condensare din fază gazoasă, este procedeul evaporării termice în vid sau în atmosferă inertă, acest procedeu prezentînd avantajele simplității, universalității, precum și alte avantaje care-l fac accesibil și, ca atare, destul de răspîndit [10, 11].

În principiu, evaporarea termică în vid poate fi aplicată pentru toate substanțele solide [1, 10, 11, 17, 18]. Metoda permite obținerea straturilor subțiri metalice, dielectrice, semiconductoare, feromagnetice etc. De asemenea pot fi supuse evaporării termice în vid unele mase plastice, polimeri, lacuri de protecție, acizi (sub formă de pulberi, cristale etc.), cermeturi, amestecuri semiorganice etc.

Fasciculele electronic și laser sînt utilizate pentru evaporarea substanțelor precum și la fabricarea diferitelor măști folosite în microelectronică, la prelucrarea, ajustarea și controlul schemelor obținute etc. [4, 8].

Scanned with OKEN Scanner

Metoda obținerii straturilor subțiri prin pulverizare catodică folosește fenomenul de distrugere a catodului sub acțiunea bombardării acestuia cu moleculele ionizate ale gazului din incinta de descărcare [12, 13]. Prin pulverizare catodică se pot obține straturi subțiri din materiale greu fuzibile ca tantal, molibden, titan, wolfram etc., care prezintă dificultăți în cazul metodei de evaporare termică. Variante moderne ale metodei pulverizării catodice, cum sînt metoda evaporării sub acțiunea ionilor dintr-o plasmă, metoda descărcării în înaltă frecvență, metoda descărcărilor electrice în cîmp magnetic etc., au permis obținerea straturilor subțiri din orice materiale (metal, dielectric, mase plastice etc.), cu proprietăți și caracteristici dorite [14, 15]. Amănunte asupra tuturor acestor metode, precum și asupra instalațiilor folosite vor fi date în capitolele următoare.

Bibliografie

1. L. HOLLAND, *Vacuum deposition of thin films*, Chapman and Hall, London, 1956.
2. I. SPÎNULESCU, „Automatica și Electronica", *9*, 163 (1965).
3. I. SPÎNULESCU, *Fizica tranzistorilor și principiile microminiaturizării*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1973.
4. B. S. DANILIN, *Vakuumnoe nanesenie tonkih plenok*, Energhia, Moskva, 1967.
5. S. METHFESSEL, *Dünne Schichten*, Springer-Verlag, Halle, 1953.
6. I. SPÎNULESCU, *Măsurări electrice și electronice*, vol. *I*, *II*, Universitatea București, București, 1971, 1972.
7. L. S. PALATNIK, I. I. PAPIROV, *Epitaxialnîe plenki*, Nauka, Moskva, 1971.
8. G. W.A . DUMMER (Ed.), *Proceedings of the first microelectronics lecture course*, United Trade Press Limited, Oxford, 1965.
9. * * * *Thin Film Microelectronics*, (sub red. L. HOLLAND), Chapman Hall, London, 1965.
10. I. SPÎNULESCU, *Teză de doctorat*, Moscova, 1964.
11. V. V. SLUȚKAIA, *Tonkie plenki v tehnike sverhvîsokih ciastot*, Gosenergizdat, Moskva—Leningrad, 1962.
12. H. S. W. MASSEY, E. H. S. BURSHOP, *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, Pergamon Press, Oxford, 1952.
13. G. ECKER, K. G. MÜLLER, *Current Traansition Gas Metal*, vol. *2*, Springer, Bonn, 1961.
14. P. D. DAVIDSE, L. I. MAISSEL, „J. Appl. Phys.", *37*, 574, 1966.
15. P. D. DAVIDSE, *Theory and Practice of R. F. Sputtering*, în *Microelectronic Technology* (sub red. S. L. MARSHALL), Boston Technical Publishers, Boston, 1967, p. 95.
16. R. V. BERRI, P. M. HALL, M. T. HARRIS, *Thin film Technology*, Van Nostrand Company, Princeton, New Jersey, Toronto, London, 1970.
17. K. L. CHOPRA, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill, New York, 1969.
18. B. S. DANILIN, *Vakuumnaia tehnika v proizvodstve integralnîh shem*, Energhia, Moskva, 1972.

Scanned with OKEN Scanner

Cuprins

CAPITOLUL 1.

Obținerea straturilor subțiri prin evaporare termică în vid 13

1.1. Considerații generale asupra proceselor de evaporare termică și condensare în vid a substanțelor solide 13
1.2. Instalații și procedee tehnice de obținere a straturilor subțiri prin evaporare termică în vid 14
1.2.1. *Influența gazelor reziduale* 14
1.2.2. *Metode de realizare a vidului înalt și ultraînalt* 21
1.2.3. *Măsurarea vidului înalt și ultraînalt* 28
1.2.4. *Instalații de depunere a straturilor subțiri în vid* 35
1.3. Teoria formării straturilor subțiri pe suportul de condensare 47
1.3.1. *Evaporarea termică și condensarea în vid a substanțelor simple* 47
1.3.2. *Obținerea straturilor subțiri ale substanțelor compuse* 53
Bibliografie 58

CAPITOLUL 2.

Alte metode de obținere a straturilor subțiri policristaline 62

2.1. Obținerea straturilor subțiri prin pulverizare catodică 62
2.1.1. *Mecanisme de pulverizare* 62
2.1.2. *Tehnica depunerii straturilor subțiri prin pulverizare catodică* 64
2.2. Depunerea straturilor subțiri prin pulverizare în plasmă de înaltă frecvență 72
2.3. Obținerea straturilor subțiri prin metode chimice 76
Bibliografie 80

CAPITOLUL 3.

Straturi subțiri epitaxiale și amorfe 84

3.1. Creșterea epitaxială a straturilor subțiri prin condensare reactivă din fază gazoasă 84
3.1.1. *Considerații generale* 84
3.1.2. *Creșterea epitaxială a straturilor de siliciu și germaniu prin reducerea în hidrogen a tetraclorurilor respective* 85
3.1.3. *Alte procedee de creștere epitaxială reactivă din fază gazoasă* 90
3.2. Straturi subțiri epitaxiale ale compușilor semiconductori 92
3.2.1. *Straturi subțiri epitaxiale ale compușilor A^{III} B^{V}* 92
3.2.2. *Straturi subțiri epitaxiale ale altor compuși semiconductori* 97

Scanned with OKEN Scanner

3.3. Obținerea straturilor subțiri epitaxiale prin pulverizare catodică și evaporare termică în vid 98
3.3.1. *Straturi subțiri metalice* 98
3.3.2. *Straturi subțiri epitaxiale de siliciu și germaniu obținute prin evaporare în vid și pulverizare catodică* 99
3.3.3. *Straturi subțiri epitaxiale ale compușilor semiconductori* 109
3.4. Recristalizarea straturilor subțiri. Straturi subțiri reotaxiale 119
3.5. Straturi subțiri amorfe 122
Bibliografie 125

CAPITOLUL 4.
Metode de control și de măsurare a grosimii straturilor subțiri 133
4.1. Distribuția substanței condensate pe un suport plan. Obținerea straturilor subțiri cu grosime uniformă 133
4.2. Măsurarea grosimii straturilor subțiri prin procedee mecanice 139
4.3. Măsurarea grosimii straturilor subțiri prin metode electrice și radiometrice 144
4.4. Metode optice de măsurarea grosimii straturilor subțiri 151
Bibliografie 154

CAPITOLUL 5.
Structura straturilor subțiri 157
5.1. Teoria formării centrelor (germenilor) de cristalizare. Coalescența centrelor de creștere a straturilor subțiri 157
5.1.1. *Considerații generale* 157
5.1.2. *Teoria adsorbției (Langmuir-Frenkel)* 157
5.1.3. *Teoria termodinamică* 160
5.1.4. *Teoria lui Walton și Rhodin* 164
5.2. Studiul structurii straturilor subțiri prin difracția radiațiilor X 168
5.2.1. *Metoda Laue* 168
5.2.2. *Metoda Debye-Scherrer* 169
5.2.3. *Metoda topografică* 172
5.3. Difracție de electroni și microscopie electronică 173
5.4. Defecte structurale în straturile subțiri 180
5.4.1. *Defecte reticulare punctiforme* 180
5.4.2. *Defecte structurale liniare (dislocații)* 182
5.4.3. *Defecte de aranjare (suprapunere) a straturilor cristaline* 184
5.4.4. *Alte tipuri de defecte reticulare în straturile subțiri* 187
5.5. Formarea structurii straturilor (verificări experimentale). Dependența structurii straturilor subțiri de condițiile de obținere 190
5.5.1. *Studiul apariției germenilor de cristalizare și al coalescenței lor* 190
5.5.2. *Dependența structurii straturilor subțiri de condițiile de obținere* 194
5.6. Iradierea straturilor subțiri. Tratamente termice 203
5.6.1. *Unele considerații teoretice* 203
5.6.2. *Rezultate experimentale* 206
Bibliografie 210

CAPITOLUL 6.
Proprietățile electrice și magnetice ale straturilor subțiri 218
6.1. Considerații generale asupra fenomenelor de transport în corpul solid 218
6.1.1. *Ecuația cinetică a lui Boltzmann* 218
6.1.2. *Timp de relaxare. Mecanisme de împrăștiere a purtătorilor în corpul solid* 221

Scanned with OKEN Scanner

6.2. Conductibilitatea electrică a straturilor subțiri metalice și semiconductoare. Efectul de dimensiune 226
6.3. Conductibilitatea electrică a straturilor subțiri. Rezultate experimentale 237
6.4. Efecte galvanomagnetice, termoelectrice și termomagnetice 249
6.4.1. *Efecte galvanomagnetice și termomagnetice* 249
6.4.2. *Efecte termoelectrice și termomagnetice* 261
6.5. Straturi subțiri magnetice și supraconductoare 269
6.5.1. *Straturi subțiri magnetice* 269
6.5.2. *Straturi subțiri supraconductoare* 274
6.6. Influența tratamentului termic și al radiațiilor ionizante 278
Bibliografie 282

CAPITOLUL 7.

Proprietăți optice și fotoelectrice

7.1. Reflexia și absorbția luminii în straturile subțiri. Considerații generale 290
7.2. Absorbția optică în straturile semiconductoare și dielectrice 296
7.3. Rezultate experimentale privind reflexia și absorbția optică în straturile subțiri 305
7.3.1 *Elemente simple* 305
7.3.2. *Compuși semiconductori și dielectrici* 308
7.4. Fenomene fotoelectrice în straturile subțiri 319
7.4.1 *Considerații generale asupra fotoconductibilității corpurilor solide* 319
7.4.2. *Unele rezultate experimentale* 325
7.5. Influența factorilor externi asupra absorbției optice și asupra proprietăților fotoelectrice în straturile subțiri 330
Bibliografie 333

CAPITOLUL 8.

Proprietăți mecanice și termice ale straturilor subțiri

8.1. Dislocații și macle în straturile subțiri 340
8.2. Tensiuni mecanice interne 344
8.3. Metode de încercare și măsurare a unor proprietăți mecanice ale straturilor subțiri 349
8.4. Proprietăți elastice. Tensometrie 352
8.5. Unele considerații asupra proprietăților termice ale straturilor subțiri 357
Bibliografie 360

CAPITOLUL 9.

Aplicațiile straturilor subțiri în electronică și microelectronică

9.1. Considerații generale 364
9.2. Elemente electronice pasive 364
9.2.1. *Rezistențe (rezistoare) peliculare* 364
9.2.2. *Condensatoare peliculare. Rețele* RC 370
9.3. Diode peliculare 377
9.3.1. *Diode Schottky. Diode tunel* 377
9.3.2. *Curenți limitați de sarcina spațială. Electroni fierbinți* 383
9.4. Tranzistori peliculari 389
9.4.1 *Tranzistori cu electroni fierbinți* 389
9.4.2. *Tranzistori peliculari cu efect de cîmp* 392

Scanned with OKEN Scanner

9.5. Microelectronica straturilor subțiri 399
9.5.1 *Circuite integrate cu straturi subțiri* 399
9.5.2. *Tranzistori MOS și circuite integrate monolitice* 402
9.5.3. *Circuite hibride și circuite reciproc integrate* 412
9.5.4. *Noi direcții în microelectronică* 415
Bibliografie 416

CAPITOLUL 10.

Alte aplicații ale straturilor subțiri

10.1. Aplicațiile straturilor subțiri în tehnica frecvențelor ultraînalte 421
10.2. Dispozitive optoelectronice 425
10.2.1. *Fotoemițătoare (surse de lumină)* 426
10.2.2. *Fotoreceptoare* 430
10.2.3. *Legături optice* 433
10.2.4. *Optroane. Circuite optoelectronice* 436
10.3. Aplicațiile straturilor subțiri în optică, energetică, automatică și tehnică de calcul 439
10.3.1. *Straturi optice antireflectante. Oglinzi și filtre optice* 439
10.3.2. *Detectoare de radiații. Celule solare* 442
10.3.3. *Traductoare peliculare. Dispozitive de comutare și memorie* 444
Bibliografie 448
Index 455

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 1

Obținerea straturilor subțiri prin evaporare termică în vid

1.1. Considerații generale asupra proceselor de evaporare termică și condensare în vid a substanțelor solide

Procesul de obținere a straturilor subțiri prin *evaporare termică în vid* constă din două etape principale: evaporarea substanței care trebuie depusă și condensarea ei ulterioară pe un suport adecvat. Aceste două etape principale pot fi însoțite de alte faze auxiliare: obținerea vidului înalt, pregătirea, curățirea și degazarea suportului, prelucrarea ulterioară a stratului condensat etc.

Pentru evaporarea termică, substanța este încălzită prin *efect Joule* cu ajutorul curentului electric care parcurge conductorii pe care s-a depus substanța, sau confecționați chiar din materialul de evaporat. Se mai folosesc încălzirea prin *curenți de înaltă frecvență*, *bombardamentul cu fascicul ionic* sau *electronic*, *arcul electric* etc. [1, 2, 4 ÷ 9].

Prin încălzire substanța începe să se evapore înainte sau după temperatura de topire. Unele materiale cum ar fi cadmiul, zincul, magneziul, unii compuși semiconductori etc., prin încălzire trec direct din starea solidă în starea de vapori, adică *sublimează*.

Evident, pentru obținerea unui flux net de particule (atomi, molecule) ale substanței evaporate, în *incinta de evaporare* trebuie să se facă vid înaintat. Structura cristalină, proprietățile fizice, compoziția și gradul de puritate al stratului subțire obținut depind în mare măsură de presiunea gazelor din *camera de evaporare*, de urmele de oxigen, azot etc.

Obținerea straturilor subțiri prin evaporare termică se face în instalații de vid speciale. Schema simplificată a unei incinte de evaporare este redată în figura 1.1. În cazul pregătirii straturilor din compuși binari sau din substanțe complexe se pot folosi două, trei sau mai multe evaporatoare (1). Camerele de evaporare pot fi prevăzute cu mai multe dispozitive de mascare (2), ansamblu de suporturi (3), cuptoare (4) de încălzire a suporturilor, dispozitive de curățire a acestor detalii (piese) mecanice (prin bombardament ionic sau electronic), cuptoare de degazare termică (5), *capcane de azot lichid*, dispozitiv de măsurat grosimea peliculelor, dispozitive de tratare ulterioară a straturilor subțiri obținute, manometre pentru măsurarea vidului, *termocupluri* pentru măsurarea și reglarea temperaturii cuptoarelor de evaporare sau de încălzire a suporților etc.

Este important de menționat că, spre deosebire de procesul de preparare a peliculelor din substanțe simple ca Si, Ge, Te, Zn, Au, Cd etc., în cazul compușilor binari sau al substanțelor mai complexe pot apare diferite dificultăți legate în special de abaterea compoziției stratului subțire obținut de la compoziția stoechiometrică sau de la compoziția inițială a materialului evaporat. Cu toate acestea, prin metode adecvate cum ar fi *metoda Vekșinski* [9] sau *metoda celor trei temperaturi* [6, 10] s-a reușit obținerea de straturi subțiri a căror compoziție să nu difere de cea a materialului inițial.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă în calea fasciculului atomic (sau iono-molecular) al substanței evaporate în vid suficient de înaintat, se plasează un suport-condensator, atunci pe suprafața acestui suport are loc condensarea substanței și formarea stratului subțire din materialul evaporat.

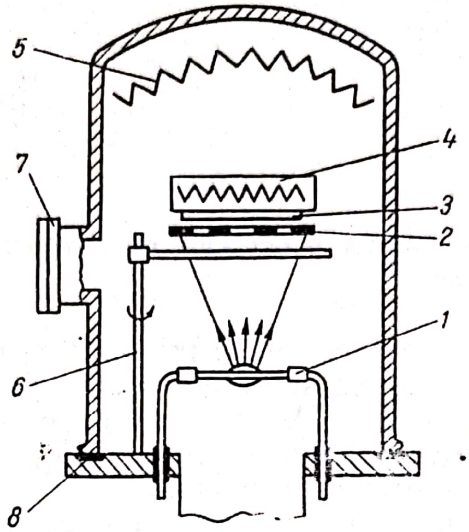


Fig. 1.1

Procesul de condensare depinde puternic de *temperatura suportului*, de natura și gradul lui de curățenie, precum și de alți parametri care pot varia în timpul formării stratului pe *suportul de condensare*. Dintre aceștia pot fi menționați parametri intrinseci, constanți, proprii substanței evaporate *(temperatura de topire, de sublimare*, compoziția, natura materialului etc.*)*, precum și parametri care caracterizează procesul de evaporare-condensare cum ar fi distanța suport-evaporator, gradul de vid, *densitatea fasciculului atomic (molecular), temperatura critică de condensare, mobilitatea atomilor pe suprafața suportului*, prezența cîmpurilor magnetice sau electrice, a radiațiilor, a impurităților etc. În funcție de parametrii enumerați depinde în mare măsură structura cristalină, aderența la suport, grosimea, compoziția stoechiometrică (în cazul compușilor), precum și alte proprietăți fizico-chimice ale straturilor subțiri obținute.

1.2. Instalații și procedee tehnice de obținere a straturilor subțiri prin evaporare termică în vid

1.2.1. *Influența gazelor reziduale*

Pentru obținerea straturilor subțiri prin condensare din frază gazoasă, tehnica vidului este deosebit de necesară, indiferent dacă straturile subțiri sînt pregătite prin evaporare termică în vid sau în atmosferă inertă ori prin *pulverizare catodică, plasmă de înaltă frecvență* sau prin alte metode. În cele ce urmează vor fi prezentate, succint, principalele metode de obținere a vidului *înalt* și *ultraînalt*, precum și metodele de măsurare a vidului.

Gradul de vid în instalația de obținere a straturilor subțiri trebuie să fie suficient de bun, astfel încît atomii (moleculele) materialului evaporat să nu sufere un număr apreciabil de ciocniri cu moleculele gazelor reziduale, atunci cînd se îndreaptă spre

suport. După cum se știe din teoria cinetică a gazelor [12], *drumul liber mediu* l al unei molecule variază invers proporțional cu presiunea p a gazului din incintă

$$l = \frac{1}{n\pi\sigma^2\sqrt{2}} = \frac{m\overline{v^2}}{3\pi\sqrt{2}\,p\sigma}, \qquad 1.2.1$$

unde n este numărul de molecule de gaz, p presiunea, $\overline{v^2}$ viteza medie pătratică, σ diametrul moleculei. Pentru aer ($\sigma \approx 3 \cdot 10^{-8}$ cm) în cazul unui număr $n = 2{,}7 \cdot 10^{19}$ la presiunea de 760 torr și temperatura de 0°C *(numărul lui Loschmidt)*, rezultă o valoare a drumului liber l de ordinul a $7{,}2 \cdot 10^{-6}$ cm.

În tabelul 1.1 sînt date cîteva valori medii ale drumului liber mediu al moleculelor de aer pentru diferite presiuni în instalația de vid [5]. Din tabel se observă că pentru pregătirea straturilor subțiri prin evaporare termică în vid, este necesară obținerea unei presiuni joase, de ordinul a $10^{-3} \div 10^{-4}$ torr, cînd atomii (moleculele)

Tabelul 1.1.

Drumul liber mijlociu al moleculelor de aer

p, torr	760	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
l, cm	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$	0,0547	0,547	5,47	54,7	547	5 470

substanței evaporate se propagă rectiliniu sub formă de raze moleculare (atomice) analoage razelor de lumină. În acest caz fasciculul molecular (atomic) de particule este supus *legilor lui Lambert:*

1) Intensitatea de emisie sub un unghi ψ față de normala la planul de emisie este direct proporțională cu cos ψ.

2) Radiația — în cazul evaporării în vid, cantitatea de atomi ai materialului evaporat — care timp de o secundă cade pe unitatea de suprafață, în cazul izvorului (evaporatorului) punctual, este invers proporțională cu pătratul distanței de la izvor la suprafața iradiată (în cazul evaporării termice este vorba de distanța evaporator-suport).

Dacă sînt aplicate la mișcarea fasciculelor moleculare (sau atomice), legile lui Lambert poartă numele de *legile lui Knudsen*. Respectivele legi se aplică în cazul evaporării substanțelor în vid, cînd acesta atinge $10^{-3} \div 10^{-4}$ torr, iar mișcarea moleculelor (atomilor) poate fi socotită rectilinie (fascicule moleculare).

În tehnica semiconductorilor, în fabricarea *circuitelor microelectronice, oglinzilor laser* etc., vidul de $10^{-3} \div 10^{-4}$ torr nu este socotit suficient de bun, deoarece în instalația de evaporare mai rămîne o cantitate destul de mare de atomi de oxigen (din aer) care poate avea o acțiune negativă asupra stratului subțire în momentul formării sale. Pe de altă parte, în timpul încălzirii diferitelor piese metalice (măști, ecrane, bare de susținere) din incinta de evaporare are loc degajarea unei cantități apreciabile de gaze care în prealabil au fost adsorbite de aceste detalii (piese mecanice) sau de pereții incintei. Avînd în vedere și alte considerente de ordin practic, precum și faptul că în timpul evaporării presiunea de vapori a substanței evaporate poate crește apreciabil, se impune realizarea unui vid în instalație care să fie cel puțin mai bun de $10^{-4} \div 5\ 10^{-5}$ torr.

Pentru determinarea gradului de vid se introduce raportul $\frac{N_0}{N}$, în care N_0 este numărul de ciocniri (interacții) ale atomilor și moleculelor în volumul camerei de

Scanned with OKEN Scanner

vid, în unitatea de timp, iar N numărul de interacții (ciocniri), în unitatea de timp, ale atomilor (moleculelor) cu suprafețele incintei de vid.

Cînd $\frac{N_0}{N} \gg 1$, se spune că vidul este slab ($1 \div 10$ torr); în acest caz atomii (moleculele) substanței evaporate suferă un număr imens de ciocniri cu atomii (moleculele) *gazelor reziduale*, iar depunerea stratului se face pe orice suprafață, în special pe pereții incintei și pe detaliile mecanice.

Cînd $N_0/N \approx 1$, se spune că există un vid mediu ($10^{-2} \div 10^{-4}$ torr); în acest caz numărul de ciocniri între moleculele materialului evaporat și cele ale gazelor reziduale este relativ mic și, prin *masca* depusă în calea fasciculului spre suport, trec un număr suficient de molecule (atomi) încît pe suport se obține o imagine ușor voalată a măștii folosite.

O presiune de ordinul a $10^{-5} \div 10^{-10}$ torr corespunde condiției de realizare a vidului înalt $\frac{N_0}{N} \ll 1$, cînd numărul de interacții dintre moleculele (atomii) substanței evaporate și moleculele gazelor reziduale este neglijabil de mic. În acest caz se obțin pelicule subțiri care reproduc corect forma măștilor folosite, fără a se forma punți între diferitele interstiții ale respectivelor măști.

1.2.1.1. Penetrația și difuzia gazelor prin corpurile solide

După cum se știe, gazele pot pătrunde mai mult sau mai puțin în diferite materiale, se pot difuza spre interior sau spre suprafață (în cazul incluziunilor). De regulă, aceste fenomene se amplifică cu creșterea temperaturii. Astfel, în cazul sticlelor și în special prin SiO_2 se observă o penetrare importantă a H_2, He, Ne, Ar, O_2, mai ales la temperaturi ridicate. Prin metale gazele nobile de obicei nu pătrund. O maximă putere de penetrație o are H_2 mai ales prin paladiu [1]. Oxigenul pătrunde în argint, iar H_2 prin coroziune, electroliză etc. pătrunde în Fe. Pătrunderea Ne și Ar în semiconductori este neglijabilă; în schimb H_2 și He pătrund prin Si și Ge. De remarcat că toate gazele pătrund prin polimeri. Polimerii sînt penetrabili și pentru apă. Viteza de difuzie a tuturor gazelor este proporțională cu presiunea lor.

Dacă c este concentrația gazelor, p presiunea gazului, iar s solubilitatea lor în solide, atunci fenomenul de pătrundere a gazelor în solide se supune legii [13]

$$c = sp^{\varkappa}, \qquad 1.2.2$$

$\varkappa$ fiind un coeficient egal cu unitatea în cazul nemetalelor (polimetri, sticle etc.).

Pătrunzînd în metale moleculele biatomice se disociază și din legea acțiunii maselor rezultă că, în acest caz, concentrația c este proporțională cu $\sqrt{p}$, adică $\varkappa = \frac{1}{2}$. Astfel se înțelege de ce viteza de pătrundere a gazelor (hidrogen, oxigen etc.) prin metale este proporțională cu $p^{1/2}$ (factorul de proporționalitate este determinat de coeficientul de solubilitate s).

În cazul în care există un gradient de concentrație (cazul incintelor vidate), atunci, în regim staționar, gazele se difuzează în conformitate cu prima lege a lui Fick [12]

$$Q = -D \frac{dc}{dx}, \qquad 1.2.3$$

[1] Ținînd seama de această proprietate, s-au construit instalații speciale cu paladiu, pentru obținerea sau purificarea hidrogenului.

Scanned with OKEN Scanner

unde Q este fluxul gazului prin unitatea de suprafață, iar D coeficientul de difuzie, care se exprimă în cm²/s. Acest coeficient de difuzie variază exponențial cu temperatura [13 ÷ 16]

$$D = D_0 e^{-E/RT}, \qquad 1.2.4$$

E fiind energia de activare de difuzie (în kcal/mol), R constanta gazelor, iar D_0 un coeficient de proporționalitate.

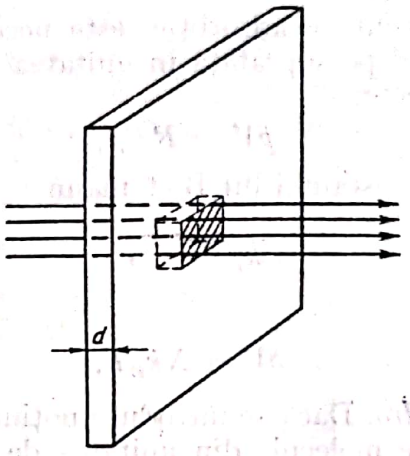


Fig. 1.2

Se consideră o suprafață egală cu unitatea, secționată într-o placă întinsă, de grosime d (fig. 1.2). Dacă p_1 și p_2 sînt presiunile de-o parte și respectiv de alta ale plăcii atunci concentrațiile la suprafețele de graniță vor fi (cf. 1.2.2.):

$$c_1 = sp_1^{\varkappa}, \quad c_2 = sp_2^{\varkappa}. \qquad 1.2.5$$

Din ecuația 1.2.3 rezultă că

$$Q\int_0^d dx = -D\int_{c_1}^{c_2} dc \qquad 1.2.6$$

sau

$$Q = sD\,\frac{p_1^{\varkappa} - p_2^{\varkappa}}{d} = K\,\frac{\Delta p}{d} \qquad 1.2.7$$

(pentru metale $\varkappa = \frac{1}{2}$, iar pentru nemetale $\varkappa = 1$).

Constanta $K = sD$ poartă numele de *constantă de penetrare a gazelor*. Ea reprezintă cantitatea de gaz în centimetri cubi (în condiții normale) care se difuzează printr-un cm² dintr-o secțiune transversală a unei plăci de 1 cm grosime, pentru o diferență de presiune $\Delta p = 1$ atm.

1.2.1.2. Adsorbția și desorbția termică a gazelor

Se știe că la orice suprafață (de lichid, solid) acționează forțe de atracție, orientate perpendicular pe respectiva suprafață. Datorită acestui fapt are loc *adsorbția gazelor* care cad pe diferite suprafețe. În anumite condiții de temperatură și presiune, aceste gaze sînt îndepărtate parțial, adică are loc fenomenul de *desorbție*. În procesul de vidare și încălzire a incintelor de evaporare

Scanned with OKEN Scanner

sau detaliilor, gazele adsorbite se desorb, ele constituind principala sursă a gazelor reziduale. O parte din gazele reziduale provine din substanța de evaporat sau ca urmare a penetrației (prin difuzie) prin pereții incintei, a gazelor din atmosfera înconjurătoare.

În funcție de tipul forțelor de suprafață sau forțelor de legătură, se pot deosebi *adsorbția fizică* și *adsorbția chimică (chemoadsorbția)*. Adsorbția fizică este condiționată mai ales de existența *forțelor Van der Vaals* (de tip intermolecular), pe cînd chemoadsorbția este legată de reacțiile chimice, procese de oxidare etc., care au loc la suprafața cercetată [20, 21].

Pentru a analiza fenomenul de adsorbție, este necesară cunoașterea numărului de molecule de gaz care cad pe suprafață în unitatea de timp.

Din ecuația gazelor perfecte

$$pV = RT, \tag{1.2.8}$$

ținînd seama de expresia constantei lui Boltzmann

$$k_B = \frac{R}{N}, \tag{1.2.9}$$

rezultă

$$pV = Nk_BT, \tag{1.2.10}$$

N fiind *numărul lui Avogadro*. Dacă se introduce noțiunea de *densitate moleculară* n, care reprezintă numărul de molecule din unitatea de volum, atunci relația 1.2.10 devine

$$p = nk_BT, \tag{1.2.11}$$

iar

$$pV = n_MRT, \tag{1.2.12}$$

unde n_M este numărul de moli din volumul V.

Viteza medie aritmetică $\bar{v}$ a moleculelor dintr-un gaz este dată de [12]

$$\bar{v} = 2\left(\frac{2k_BT}{\pi m}\right)^{1/2} \tag{1.2.13}$$

sau, înlocuind pe k_B prin valoarea sa, rezultă

$$\bar{v} = 14\,551\sqrt{\frac{T}{M}}, \text{ cm/s} \tag{1.2.14}$$

unde $M = mN$.

Numărul ν de molecule care vin din toate direcțiile și izbesc unitatea de suprafață în unitatea de timp este (v. [22], p. 215)

$$\nu = \frac{1}{4}n\bar{v} \tag{1.2.15}$$

Ținînd seama de 1.2.11 și 1.2.14, relația 1.2.15 se mai poate scrie

$$\nu = \frac{n}{4}\left(\frac{8k_BT}{m\pi}\right)^{1/2} = \frac{p}{\sqrt{2m\pi k_BT}}, \tag{1.2.16}$$

sau

$$\nu = \frac{14\,551}{4}n\sqrt{\frac{T}{M}} = 3{,}5\cdot10^{22}p_{(\text{torr})}(MT)^{-1/2} = 4{,}66\cdot10^{24}p(MT)^{-1/2}\ \text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}, \tag{1.2.17}$$

$M = mN$ fiind masa moleculară

Scanned with OKEN Scanner

Viteza cu care moleculele sînt adsorbite pe suprafața considerată este dată de [13, 20, 21]

$$\frac{dn_a}{dt} = \alpha\nu \qquad 1.2.18$$

unde α este *coeficientul de acomodare*, definit prin probabilitatea ca molecula incidentă pe suprafață să fie adsorbită. Ținînd seama de 1.2.17, relația 1.2.18 devine

$$\frac{dn_a}{dt} = \alpha p(2m\pi k_B T)^{-1/2} = 3{,}513 \cdot 10^{22}\,\alpha p \frac{1}{\sqrt{MT}} \quad [\mathrm{cm^{-2} \cdot s^{-1}}]. \qquad 1.2.19$$

Coeficientul de acomodare α depinde de natura moleculelor incidente, precum și de natura și starea suprafeței considerate. Din 1.2.16 (sau 1.2.17) și 1.2.19 se observă că și ν, și viteza de adsorbție depind de natura moleculelor incidente și de temperatura lor. Temperatura suprafeței adsorbante poate fi alta. Pentru azot, la temperatura camerei și $p = 10^{-6}$ torr, rezultă

$$\nu = 3{,}9 \cdot 10^{14}\ \mathrm{cm^{-2} \cdot s^{-1}},$$

adică un număr destul de mare. Considerînd că raza de acțiune moleculară a moleculelor de azot (N_2) este de $3{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm, rezultă că, într-un $\mathrm{cm^2}$, un strat monomolecular conține $N_0 = 7{,}3 \cdot 10^{14}$ molecule. Dacă $\alpha = 1$, atunci un strat monomolecular ia naștere în două secunde, pentru o presiune de ordinul a 10^{-6} torr.

Cantitatea de gaz adsorbit ar crește mereu, dacă nu ar exista și desorbția, precum și fenomenul de *recombinare*. Desorbția se datorește în primul rînd faptului că, pentru temperaturi diferite de zero absolut, moleculele care au căzut pe suprafața considerată prezintă o mare mobilitate, rămînînd pe respectiva suprafață un timp extrem de mic.

Dacă θ este *gradul de acoperire a suprafeței* (cu molecule adsorbite), atunci, pentru o acoperire mai mică decît un strat monomolecular ($\theta < 1$) și în lipsa recombinării, viteza de desorbție este proporțională cu numărul de molecule adsorbite pe suprafață, și invers proporțională cu *timpul* t_s *de existență* a moleculelor în stare adsorbită

$$\frac{dn_d}{dt} = \frac{1}{t_s} N_0\theta. \qquad 1.2.20$$

Frenkel, care a studiat intens fenomenele de adsorbție-desorbție, a arătat că moleculele adsorbite rămîn pe suprafață un timp t_s, determinat prin relația [23, 13]

$$t_s = \tau e^{E_d/RT}, \qquad 1.2.21$$

τ fiind perioada vibrațiilor moleculei, orientate perpendicular pe suprafață, perioadă egală aproximativ cu 10^{-13} s. Ținînd seama de 1.2.21, relația 1.2.20 devine

$$\frac{dn_d}{dt} = \frac{N_0\theta}{\tau} e^{-E_d/RT}. \qquad 1.2.22$$

Această relație este valabilă pentru gaze care formează la suprafața adsorbită un strat monoatomic incomplet, adică pentru adsorbție (fizică) sau chemoadsorbție de primul ordin. Pentru desorbția moleculară de ordinul doi intervine termenul $(N_0\theta)^2$, deci viteza de desorbție devine

$$\frac{dn_d}{dt} = C_2(N_0\theta)^2 e^{-E_d/RT}, \qquad 1.2.23$$

în care C_2 este o constantă, iar E_d *energia de desorbție* (în kcal/mol).

Scanned with OKEN Scanner

Într-o incintă în care se face vid, degazarea pereților incintei depinde de energia de desorbție E_d și de temperatură (v. 1.2.22). Dacă $E_d < 15$ kcal/mol, atunci gazul se îndepărtează ușor. Dacă $E_d > 25$ kcal/mol, atunci eliberarea de gaz se face destul de greu. Un parametru determinant în fenomenul de desorbție termică este raportul $\frac{E_d}{T}$, care trebuie să varieze între 0,05 și 0,083 pentru ca eliminarea gazelor să se facă cu viteză convenabilă. De aceea pentru eliminarea gazelor cu energie mică de desorbție ($15 < E_d < 25$ kcal/mol) este necesară ridicarea temperaturii pînă la 300°C. Pentru a face o degazare bună, detaliile mecanice și pereții incintei instalației de vid trebuie încălzite pînă la 300—400°C.

Din compararea ecuațiilor 1.2.19 și 1.2.20 se poate găsi numărul de molecule care există pe o suprafață de 1 cm² în condiții de staționaritate (adsorbția este egală cu desorbția)

$$N_0\theta = 3{,}5 \cdot 10^{22}\, \alpha p \frac{1}{\sqrt{MT}} e^{-E_d/RT_s}, \qquad 1.2.24$$

sau

$$\theta = 7 \cdot 10^7\, \alpha p \tau \frac{e^{E_d/RT_s}}{\sqrt{MT}}. \qquad 1.2.25$$

În aceste relații T este temperatura gazului, iar T_s temperatura suprafeței adsorbante.

De obicei t_s și $\frac{dn_d}{dt}$ variază în limite largi, datorită termenului exponențial din expresiile lor (v. 1.8.21 și 1.2.23). Modul în care t_s depinde de E_d, pentru diferite temperaturi (T luat ca parametru), a fost analizat în lucrarea [24]. S-a constatat că t_s crește liniar în funcție de E_d, creșterea fiind mai rapidă pentru temperaturi scăzute (77°K).

Studiul dependenței $t_s = f(E_d)$ permite determinarea cantității maxime de gaz care poate fi adsorbit prin adsorbție fizică, la o temperatură dată. Într-adevăr, la temperatura camerei ($T = 293$°C) se constată că pentru $E_d = 8$ kcal/mol, timpul de migrare a moleculelor pe suprafața adsorbantă este egal cu 10^{-7} s. Considerînd un gaz oarecare, de exemplu xenon ($M = 131$) și un coeficient de acomodare $\alpha = 1$, din ecuația 1.2.25 rezultă

$$\theta = 0{,}036\ p_{\text{torr}} = 4{,}7\ p_{\text{N/m}^2}. \qquad 1.2.26$$

În vid înalt ($p = 10^{-6}$ torr $= 1{,}33 \cdot 10^{-4}$ N/m²), este adsorbită o foarte mică cantitate de gaz și anume, mai puțin de 10^{-7} straturi monoatomice.

Ridicarea temperaturii conduce, așa cum s-a arătat, la creșterea vitezei de desorbție, fapt care servește la degazarea pieselor mecanice și incintelor din instalație. Este necesar însă ca degazarea să se facă în vid, pentru ca adsorbția să fie cît mai redusă. Dimpotrivă, micșorarea temperaturii conduce la mărirea gradului adsorbției fizice, fapt care este folosit în *pompele criogenice* (v. mai departe), la capcanele de vid cu azot lichid etc. După cum se arată în lucrarea [25], deși la $T = 4{,}2$°K căldura de desorbție este mică, cantitatea de heliu adsorbită de sticlă la această temperatură este suficient de mare pentru ca într-un vas de sticlă de 0,5 l să apară o presiune parțială a heliului de 10^{-33} torr (dacă vidarea începe pentru o presiune parțială a heliului de $5 \cdot 10^{-10}$ torr). Se obține astfel o presiune foarte mică în incintă (vid înalt) datorită adsorbției puternice pe pereți (pompe criogenice).

Scanned with OKEN Scanner

1.2.2. *Metode de realizare a vidului înalt și ultraînalt*

Obținerea unor presiuni scăzute în incintele de evaporare se face prin mai multe stadii, fiecare stadiu presupunînd folosirea diferitelor dispozitive de vidare (pompe). Întrucît pompele mecanice de obținere a vidului preliminar ($p = 10^{-2} \div 10^{-4}$ torr) sînt îndeobște cunoscute, în cele ce urmează vor fi tratate succint unele metode și dispozitive de obținere a vidului înalt și ultraînalt, precum și cîteva procedee de măsurare a presiunilor scăzute. O tratare mai completă a acestor probleme poate fi găsită în diferite lucrări de specialitate [11,13, 26 ÷ 29].

1.2.2.1. Pompe de difuzie

Principiul de funcționare al *pompelor de difuzie* are la bază fenomenul de difuzie, prin jetul de ulei sau mercur, a moleculelor gazului de evacuat, sau de antrenare a acestor molecule de către vaporii lichidului de lucru. Lichidul de lucru (ulei) este adus în stare de vapori prin încălzirea pompei cu ajutorul unui reșou, montat în partea inferioară (fig.1.3). Vaporii de ulei, se ridică prin tubul central (sub formă de jet) izbind cu viteză mare (mai mare decît a sunetului) acoperișul ultimei trepte a pompei, de unde sînt dirijați, spre pereții răciți ai pompei. În acest timp vaporii antrenează moleculele gazului aflat în incintă și prin condensare le transportă în partea inferioară a pompei.

Viteza de pompare este determinată de numărul etajelor (1—3) și de volumul pompei, de natura și proprietățile lichidului de lucru. Cele mai răspîndite sînt pompele cu ulei (mai rar cu mercur) a căror viteză de pompare este de 60 l/s, 100 l/s sau 500 l/s. Pentru instalații de mare capacitate (instalații industriale de metalizare, instalații nucleare de accelerare etc.) se folosesc pompe de difuzie de 2 000 l/s, 5 000 l/s, 8 000 l/s [2], și chiar de 90 000 l/s [13].

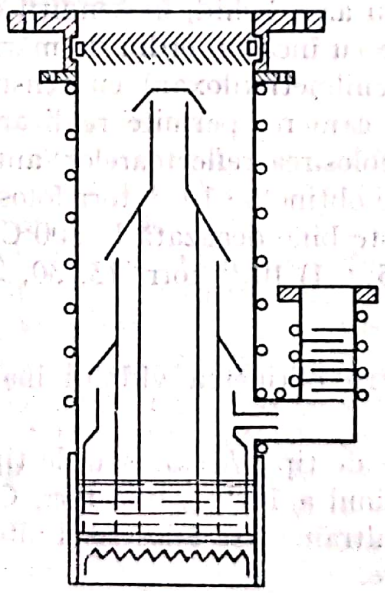


Fig. 1.3

De obicei *viteza de pompare* este independentă de presiune numai într-o gamă relativ mică ($10^{-4} \div 10^{-5}$ torr). La presiuni mai mici de 10^{-5} torr începe degazarea

Scanned with OKEN Scanner

puternică a pereților pompei, a vaporilor de ulei, are loc difuzia inversă a gazelor din pompa de vid preliminar în difuzie etc. În scopul prevenirii difuziei gazelor și produselor care apar ca rezultat al disocierii parțiale a uleiurilor folosite, se întrebuințează pompe cu mai multe etaje (2 — 3 etaje). La presiuni mai mari de $10^{-1} \div 1$ torr încep să nu mai lucreze normal etajele superioare ale pompei, iar la presiuni mai ridicate pompa nu mai funcționează. S-a constatat că presiunea limită la care mai poate funcționa o pompă de difuzie cu mercur este de ordinul a 1 torr, iar pentru ulei este cuprinsă în intervalul $1 \div 10^{-1}$ torr.

Performanțele unei pompe de difuzie și în primul rînd presiunea minimă care poate fi atinsă sînt în mare măsură determinate de natura și calitățile lichidului de lucru folosit. Presiunea vaporilor de mercur la $t = 14°C$ este relativ ridicată ($5 \cdot 10^{-4}$ torr) ceea ce limitează obținerea unui vid înalt. Prin răcire la $-30°C$, presiunea vaporilor de mercur coboară pînă la $4{,}8 \cdot 10^{-6}$ torr.

Uleiurile folosite în pompele de difuzie sînt de natură minerală, avînd o tensiune de vapori mult mai mică decît a mercurului. La temperatura camerei, tensiunea vaporilor uleiurilor de difuzie este de ordinul a $10^{-6} \div 10^{-10}$ torr. Este drept însă că fluxul invers al vaporilor de ulei în camera de vidare este mai mare decît în cazul vaporilor de mercur ceea ce poate conduce la micșorarea eficacității pompei. În cazul uleiului viteza de migrație inversă poate atinge $9 \cdot 10^{-4}$ cm³/min pentru 1 cm² din secțiunea de ieșire, pe cînd în cazul mercurului această viteză este de ordinul a $3 \cdot 10^{-4}$ cm³/min. Prin folosirea unui reflector (fig. 1.3) răcit cu apă cu o pompă cu mercur se poate atinge 10^{-6} torr. Vidul se îmbunătățește mult dacă se folosesc în plus o capcană sau mai multe cu azot lichid și cu suprafața de lucru mare. Aceasta este valabil și pentru pompele cu ulei, dacă respectivele tipuri de uleiuri au tensiuni de vapori reduse la temperaturi scăzute. Astfel, cu ulei BM-5 se realizează un vid mai înaintat ($\simeq 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-7}$ torr) datorită faptului că pentru obținerea uleiului BM-5 se aplică dubla distilare ceea ce face ca respectivul ulei să fie mai stabil din punct de vedere al disocierii termice.

Prin folosirea capcanelor cu azot lichid, în condiții de vidare îndelungată, vidul în instalație se îmbunătățește cu încă un ordin de mărime. Folosirea uleiurilor speciale de tip xiloxan (pentafenilmetilxiloxan) cu tensiune de vapori de ordinul a $3 \cdot 10^{-10}$ torr la temperatura camerei permite realizarea unor presiuni scăzute de ordinul a $5 \cdot 10^{-9}$ torr. Prin folosirea reflectoarelor antiulei răcite la $-20°C$, după pompare îndelungată se poate obține $5 \cdot 10^{-10}$ torr folosindu-se ulei xiloxan de tipul DC — 705. Dacă instalația este bine degazată la 300°C (timp de 100 ore!) se poate atinge chiar o presiune de $(5 \div 1)\ 10^{-11}$ torr [13, 30, 2].

1.2.2.2. Pompe speciale pentru obținerea vidului înalt și ultraînalt

Folosirea *uleiurilor* speciale de tip *siliconic* sau de tip *xiloxan* a permis obținerea unor presiuni scăzute de ordinul a $10^{-7} - 10^{-9}$ torr. Cu toate acestea, în practică, în vederea obținerii vidului ultraînalt se folosesc și alte tipuri de pompe, precum și mijloace combinate de vidare.

Pompele moleculare și turbomoleculare. În pompele moleculare gazul se deplasează în direcția în care acționează vidul preliminar (efectuat de pompele mecanice), datorită frecării interne care apare prin rotirea cu viteză mare, a unui rotor [31]. Distanța d, dintre rotor și pereții pompei trebuie să fie mică (pentru ca frecarea să

Scanned with OKEN Scanner

fie mare), ceea ce poate conduce ușor la avarii în cazul vitezelor mari de rotire. În [32] este descrisă o astfel de pompă la care $d = 1{,}0$ mm iar viteza de rotație atinge $16 \cdot 10^3$ rot/min. De obicei $d \lesssim 0{,}05$, iar viteza de rotație poate atinge $(2 \div 4) \cdot 10^4$ rot/min [13, 33].

Pompele moleculare pot realiza o presiune scăzută de ordinul a $10^{-8} - 10^{-10}$ torr, în funcție de natura gazului și de presiunea preliminară care există la celălalt capăt al pompei. Cu toate acestea ele sînt foarte sensibile la impurități care pot pătrunde în spațiul rotor-stator și provoacă distrugerea pompei. Avarii apar ca urmare a dilatării termice și gripării axului-rotor; de aceea pompele moleculare au fost perfecționate realizîndu-se așa-numitele *pompe turbomoleculare* la care sus-amintitele insuficiențe sînt eliminate.

În figura 1.4 este redată schema unei pompe turbomoleculare. Din figură se vede că pe stator sînt fixate discuri statice, iar pe rotor sînt fixate alte discuri care se rotesc odată cu rotorul. În toate discurile sînt executate șanțuri înclinate, șanțurile

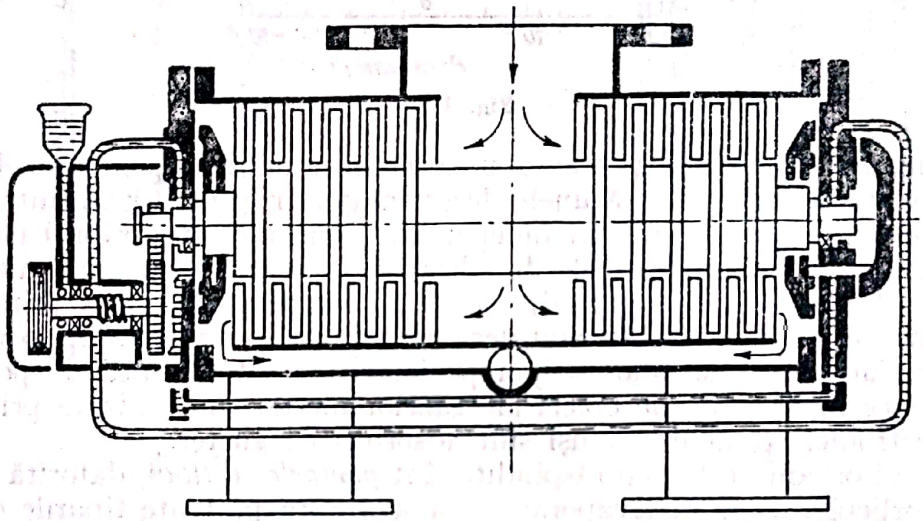


Fig. 1.4

discurilor rotorului fiind orientate invers (imagine în oglindă) față de cele ale discurilor statorului. Întrucît se lucrează cu un număr mare de discuri, distanța dintre ele poate fi mărită pînă la 6—7 mm. Parametrii de pompare sînt determinați de adîncimea (nu prea mare) și unghiul de înclinare a șanțurilor ca și de natura gazului pompat. Se poate atinge o viteză de pompare de ordinul a $(2 \div 4) \cdot 10^3$ l/s [2]. Aceste pompe înlătură pericolul pătrunderii vaporilor de ulei în instalație, fapt care constituie principalul dezavantaj al pompelor de difuzie cu ulei.

Pompe adsorbante, ionice și ghetero-ionice. Funcționarea pompelor adsorbante se bazează pe efectul adsorbției fizice a gazului pe suprafața adsorbantă. Efectul adsorbției depinde puternic de temperatura adsorbantului, crescînd mult cu micșorarea temperaturii. În acest scop se folosesc azot lichid, hidrogen lichid și chiar heliu lichid [2]. Chemosorbția se folosește mai rar și în special în cazul existenței unui vid preliminar înaintat ($10^{-5} \div 10^{-6}$ torr) în incinta de vidare. Substanțele folosite în acest scop poartă numele de *gheteri*. În calitate de gheteri se folosesc diferite metale ca aluminiu, bariu, titan, calciu, tantal, molibden, cesiu, zirconiu, thoriu etc. Foarte des în pompele de adsorbție este folosit *cărbunele activ*, ca și *ceolit* X-13 răcite la temperaturi joase. În figura 1.5 este redată izoterma adsorbției argonului de către cărbune în condițiile unei presiuni joase și temperaturii azotului lichid (77°K).

Scanned with OKEN Scanner

Cărbunele activ își mărește capacitatea de adsorbție cu cel puțin un ordin de mărime după cîteva cicluri de sorbție [2] la temperaturi joase și desorbție la temperatura camerei făcute după încălzirea prealabilă (pentru degazare) a cărbunelui la 400°C [34]. Față de ceolilitul X-13, cărbunele activ posedă calități adsorbante superioare datorită unei conducții termice mari [35].

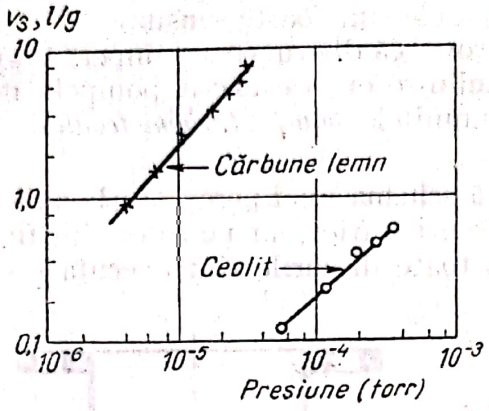


Fig. 1.5

Deși pompele de adsorbție pot avea uneori viteze mari de pompare (44 l/s · cm² pentru H_2S), totuși ele prezintă unele dezavantaje. În primul rînd, întrucît gazele adsorbite rămîn fixate, ele nu sînt îndepărtate (continuu) cu ajutorul pompelor de vid preliminar: ca urmare, pompele de adsorbție lucrează în volum limitat. Gazele inerte sînt adsorbite (uneori parțial) numai la temperaturi joase; prin încălzirea suprafeței răcite, gazele adsorbite sînt degajate din nou. În acest scop, pentru gazele care nu sînt adsorbite, se folosesc pompe ionice cu viteză mică de pompare. În pompele ionice moleculele (de obicei ale gazelor inerte) sînt ionizate prin bombardament electronic, iar ionii produși sînt adsorbiți de gheter.

Pompele adsorbante cele mai răspîndite sînt *pompele cu titan*, datorită capacității ridicate a peliculei de titan (evaporat) de a fixa aproape toate tipurile de gaze reziduale din incinta vidată, cu excepția metanului și a unor gaze nobile. Pentru evaporarea titanului se folosesc evaporatoare din tantal acoperite cu molibden și apoi cu titan [36], sau wolfram acoperit cu titan. Uneori se folosește sîrmă subțire de titan, cu diametrul cuprins între 0,1 și 0,4 mm, care este debitată treptat de pe un suport-rezervă. În anumite pompe de tip *orbitron* (fig. 1.6) se folosește o bară de wolfram (4) pe care sînt fixați cilindrii 3 și 5 din titan [2]. Dispozitivul funcționează ca o pompă ghetero-ionică. Pelicula de titan este permanent depusă ca urmare a evaporării prin bombardament electronic. În acest scop între anodul 4, și catodul 2 (corpul pompei) se aplică tensiunea înaltă ($\simeq$ 10 kV). Cîmpul electric puternic dintre anod și catod face ca electronii emiși de filamentul (1) să se miște accelerat pe orbite eliptice căzînd pe pastilele de titan (3, 5) și producînd evaporarea. În drumul lor electronii ionizează gazele inactive (inerte) care sînt astfel adsorbite, odată cu alte categorii de gaze, de corpul răcit al pompei. Alte tipuri de pompe ionice (cu titan sau alți gheteri) sînt descrise în lucrările [41 ÷ 43]. În figura 1.7 este redată schema unei pompe ionice construită pe principiul inversat al lămpilor manometrice de ionizare pentru măsurarea vidului. În condiții de laborator, cu o astfel de pompă s-a obținut un vid de $3 \cdot 10^{-13}$ torr [13, 39]. Construcții similare, dar de tip triodă sau tetrodă, sînt descrise în lucrarea [43].

[2] Prin fenomenul de sorbție s-a subînțeles atît adsorbția (fizică și chimică) cît și absorbția diferitelor gaze sau lichide.

Scanned with OKEN Scanner

Pompe ionice cu descărcarea electrică în cîmp magnetic. Aceste pompe, care uneori sînt denumite și pompe ghetero-ionice (folosesc ca gheter titanul), funcționează pe principiul descărcării de tip Penning [40]. Schema simplificată a unei astfel de

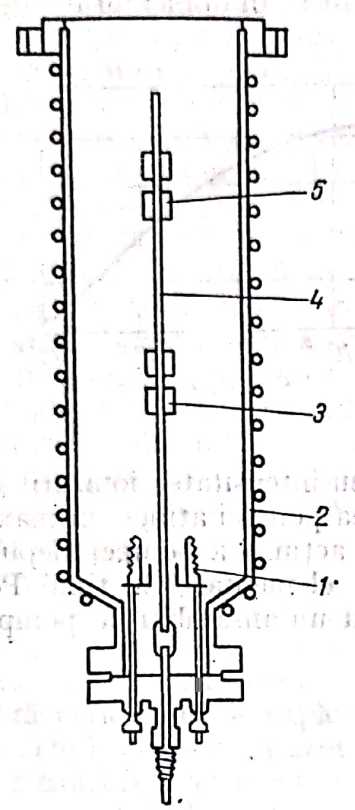


Fig. 1.6

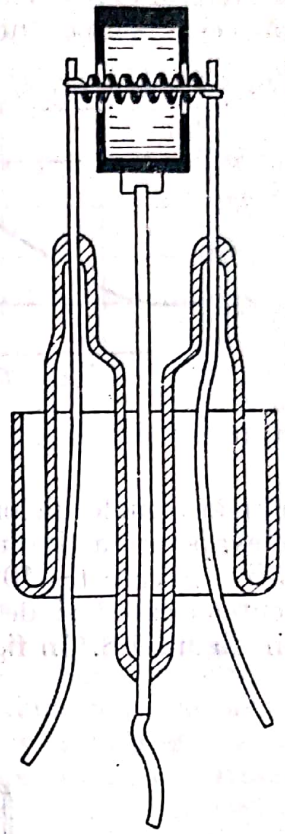


Fig. 1.7

pompe este arătată în figura 1.8. După cum se vede din figură, dispozitivul constă din două plăcuțe de titan (1, 3) care constituie catodul între care se plasează anodul (2) sub formă de inel sau ramă. Ansamblul se plasează într-un cîmp magnetic de 0,1 ÷ 0,2 T. Între anod și catozi se aplică o tensiune ridicată, de 500 ÷ 2 500 V.

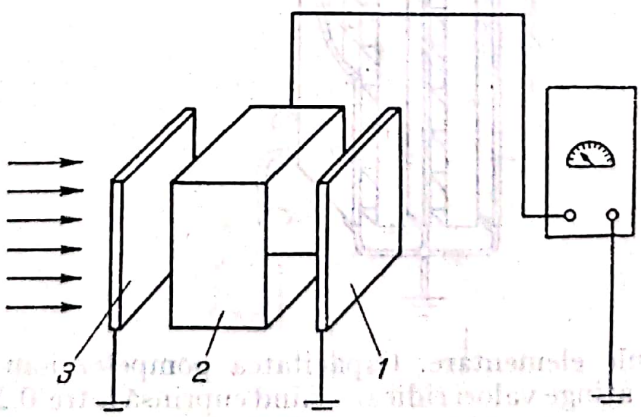


Fig. 1.8

Ca rezultat al acțiunii combinate a cîmpului magnetic și electric, între electrozi apare o descărcare independentă. Ionii pozitivi care apar în spațiul descărcării lovesc catozii producînd evaporarea titanului; pelicula de titan care se formează pe anod

sau pe alte părți ale pompei joacă rolul de gheter, de unde și denumirea derivată de pompă ghetero-ionică.

Viteza de pompare și productivitatea pompei depind de presiunea din incintă. În figura 1.9 este redată dependența vitezei de pompare în funcție de presiune. Din figură se observă că aceste pompe sînt indicate pentru a lucra în domeniul $10^{-5} \div 10^{-9}$ torr.

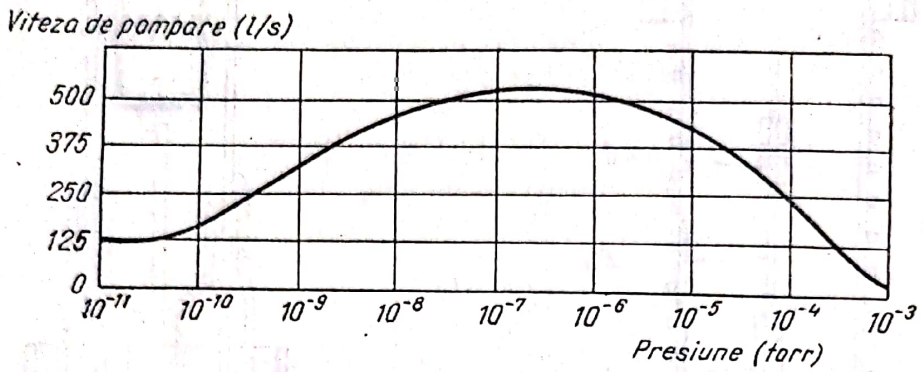


Fig. 1.9

Întrucît numărul moleculelor adsorbite crește cu intensitatea ionizării și ca atare cu viteza de evaporare a titanului, productivitatea pompei atinge un maxim pentru presiuni relativ ridicate ($\sim 10^{-3}$ torr). Viteza de acțiune a pompei depinde de suprafața plăcuțelor-catod și de numărul celulelor elementare de tipul Penning reprezentate în figura 1.8. În figura 1.10 este redat un ansamblu de pompare cu un

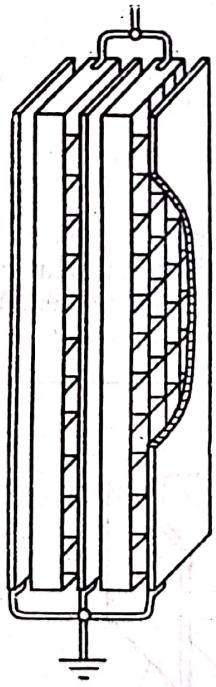


Fig. 1.10

număr mare de celule elementare. Capacitatea pompelor ionice cu descărcare în cîmp magnetic poate atinge valori ridicate, fiind cuprinsă între 0,2 l/s și 10 000 l/s [2]. Durata de exploatare, pentru vid de lucru de 10^{-6} torr poate atinge 50 000 ore [13]; această durată este limitată datorită coroziunii catozilor ca urmare a evaporării sub acțiunea bombardamentului ionic.

Pompele ionice cu descărcare în cîmp magnetic au o eficiență mărită datorită cîmpului magnetic care face posibilă apariția unei ionizări depline chiar la presiuni

Scanned with OKEN Scanner

foarte joase. Caracteristic pentru aceste pompe este faptul că, prin mărirea sau micșorarea presiunii, curentul de descărcare și, deci, și cantitatea de titan evaporată, crește și respectiv se micșorează. În acest mod pompa însăși se autoreglează (în ceea ce privește evaporarea titanului) într-un interval de presiuni destul de larg ($10^{-2} \div 10^{-9}$ torr). Acest fapt duce la economisirea titanului, ceea ce face ca aceste pompe să fie eficiente și „curate". Ele sînt însă foarte sensibile la vaporii de ulei care pot proveni de la pompele mecanice de vid preliminar, ceea ce impune folosirea capcanelor (răcite) adecvate. Randamentul pompei crește și durata de pompare scade dacă în pompa încălzită la 200°C se introduce argon. După spălarea cu argon, în urma pompării timp de 24 ore se poate obține o presiune de $10^{-10} \div 10^{-11}$ torr; dacă nu se folosește „tratarea termică cu argon", o asemenea presiune scăzută nu se obține nici după 1 — 2 săptămîni de pompare.

Merită notat și faptul că în foarte multe cazuri în pompele ghetero-ionice ca și în pompele ionice cu descărcare în cîmp magnetic în locul titanului, care este un metal scump și greu de manevrat, se folosesc pastile sau plăci de molibden, crom sau oțel inoxidabil nemagnetic. Evident, pentru fabricarea pieselor adsorbante ale pompelor gheteroionice, mai pot fi folosite și alte materiale adsorbante cum sînt zirconiu, tantal, mümetal, wolfram etc.

Pompe criogenice. Funcționarea acestor pompe se bazează pe efectul de fixare al substanțelor în stare gazoasă ca urmare a condensării lor pe suprafețe mari răcite la temperaturi foarte joase. Avantajul pompelor criogenice față de cele gheteroionice sau magnetice constă în aceea că nu se saturează, chiar la sarcini apreciabile. Evident, este indicată obținerea unui vid preliminar, cu pompe mecanice și pompe de difuzie, cît mai bun ($\sim 10^{-6}$ torr). Dacă se folosește, în continuare, o pompă criogenică cu hidrogen lichid se poate obține o presiune joasă de ordinul a 10^{-9} torr.

Datorită pericolului de explozie, în locul pompelor cu hidrogen se folosesc pompe cu heliu lichid, mai rar cu azot lichid. Există diverse tipuri constructive, dar toate trebuie să conțină ca element de bază condensorul, care constituie suprafața de lucru. Prin pomparea heliului lichid și coborîrea temperaturii sale pînă la 2,8°K se poate obține un vid de $2 \cdot 10^{-12}$ torr (presiunea de vapori a hidrogenului lichid).

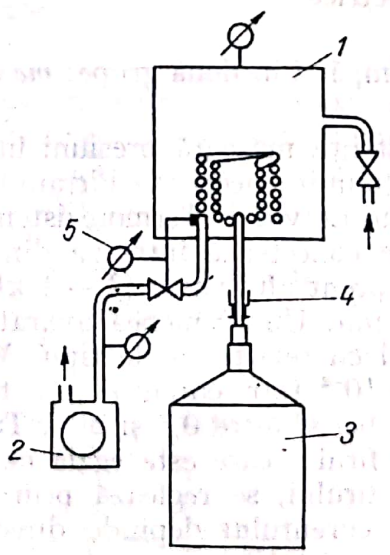


Fig. 1.11

În figura 1.11 este reprezentată schema de principiu a unei variante de pompă criogenică în care se folosește răcirea condensorului cu vapori de heliu (prin evaporare). Recipientul 1, se pompează preliminar cu un sistem de vid adecvat, pînă

Scanned with OKEN Scanner

la $10^{-5} \div 10^{-6}$ torr. Suprafața condensorului, care este construit sub formă de două serpentine (7), este răcită prin evaporarea heliului în serpentina interioară unde este adsorbit cu o pompă mecanică 2, din vasul Dewar 3, prin sifonul 4.

Recuperarea vaporilor se face prin cea de a doua serpentină, care joacă și rolul de ecran pentru serpentina interioară împotriva radiației pereților; din serpentina externă, care constituie și *condensorul*, vaporii de heliu trec prin pompa 2 în rezervoarele destinate recuperării. Ventilul 5 permite reglarea debitului de heliu și prin aceasta și temperatura condensorului în diapazonul $2{,}5 \div 20°K$.

Pompele criogenice pot avea condensorul sub formă de sferă sau disc, precum și sub alte forme. Viteza lor de pompare este ridicată: sute și mii de litri pe secundă. Astfel, presiunea joasă ($\sim 10^{-9}$ torr) se obține practic imediat după turnarea agentului de răcire în condensor. Nu necesită o prealabilă degazare, dar necesită curățirea periodică a straturilor de substanță care se condensează.

1.2.3. *Măsurarea vidului înalt și ultraînalt*

Pentru măsurarea presiunilor joase și foarte joase se folosesc dispozitive de o mare diversitate constructivă și funcțională cum sînt manometrele cu mercur, manometre de tip termoelectric, de ionizare, cu descărcare în cîmp magnetic, cu membrană [70] etc. Manometrele cu mercur de tip Mac Leod, care măsoară presiuni pînă la $10^{-4} \div 10^{-6}$ torr, reprezintă unul din cele mai vechi și cunoscute dispozitive de măsurare a presiunilor joase. Descrierea construcției și principiul de lucru al acestui tip de manometru, sînt larg tratate în numeroase lucrări [12, 13, 22, 66 ÷ 69], de aceea nu ne vom opri aici asupra lor. În cele ce urmează vor fi descrise cîteva tipuri din cele mai frecvent utilizate manometre pentru măsurarea presiunilor joase și foarte joase.

1.2.3.1. Manometre termoelectrice

Aceste manometre se pot împărți în două grupe: *manometre cu rezistență* și *manometre cu termocuplu*.

Manometrul cu termorezistență măsoară presiuni în diapazonul $10^{-2} \div 30$ torr. În acest tip de manometru (numit uneori tip Pirrany), termorezistența care se încălzește este plasată în spațiul de vidat. Termorezistența, a cărei rezistență se modifică mult prin încălzire, se conectează într-una din ramurile unei punți de tip Wheatstone, alimentată cu curent alternativ (3 — 4 kHz) și dotată cu un amplificator pentru indicatorul de nul. Un asemenea aparat care lucrează cu frecvența de 3,4 kHz este manometrul cu rezistență de tipul MT-6 (sovietic). Prin varierea presiunii de la 30 torr la $1 \cdot 10^{-2}$ torr, curentul prin termorezistență variază între 4 și 52 mA, iar tensiunea la borne între 0,5 și 6 V. Traductorul lucrează în regim de constanță a temperaturii firului care este egală cu 220°C. Echilibrul punții, și deci constanța temperaturii firului, se reglează prin modificarea curentului prin fir. În acest mod valoarea curentului depinde direct de presiunea gazului din incintă.

În manometrele cu termocuplu există un filament care încălzește sudura caldă a unui termocuplu. Pentru un curent constant prin filament ($120 \div 160$ mA), ca urmare a variației presiunii în incintă, se schimbă temperatura sudurii (datorită termoconducției prin moleculele de gaz) și implicit valoarea tensiunii termoelectro-

Scanned with OKEN Scanner

motoare generate. În figura 1.12 este redată schița constructivă și de conectare a unui manometru de tip termocuplu, de construcție sovietică, LT-2. Aceste manometre, de construcție simplă, sînt robuste și pot măsura presiuni cuprinse între

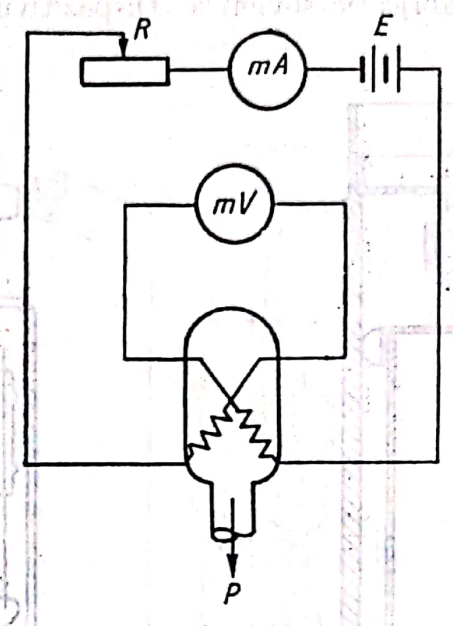


Fig. 1.12

1 torr și 10^{-4} torr (pentru presiuni de 0,5 ÷ 1 torr, precizia scade foarte mult). Ele sînt gradate pentru un gaz oarecare sau pentru aer, ținînd seama că gradul de conducție a căldurii depinde de masa moleculară a gazului.

1.2.3.2. Manometre de ionizare

Există manometre de ionizare cu substanțe radioactive și manometre de ionizare cu catod cald. Primele, numite uneori *alfatroane*, sînt mai rar utilizate fiind folosite mai ales în domeniul presiunilor ridicate ($10^{-3} \div 10^{3}$ torr). Deși, ca urmare a absenței diferitelor piese încălzite, aceste manometre pot lucra la presiuni relativ ridicate, ele nu au căpătat o prea largă utilizare datorită existenței radiațiilor nucleare. În figura 1.13 este redată schema unui manometru de ionizare cu substanțe radioactive. Prin înlocuirea preparatelor de radiu cu plutoniu ^{231}Pu pericolul radiațiilor nocive a scăzut mult. În acest caz plutoniul este depus pe suprafața internă a anodului cilindric.

Sensibilitatea acestui manometru pentru orice gaz poate fi aflată cu ajutorul formulei semiempirice [2]

$$\frac{K_g}{K_a} = 2{,}92\,\frac{\sqrt{M}}{U_i}, \qquad 1.2.27$$

unde K_g este sensibilitatea aparatului pentru gazul considerat, K_a sensibilitatea pentru aer, M masa moleculară, iar U_i potențialul de ionizare. Întrucît hidroxidul de plutoniu, folosit ca substanță de lucru, este o substanță otrăvitoare, trebuie să se ia măsuri de izolare atentă a volumului de lucru al manometrului.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru măsurarea presiunilor joase ($10^{-4} \div 10^{-10}$ torr) se folosesc pe scară largă manometrele de ionizare cu catod cald. Funcționarea manometrului se bazează pe ionizarea moleculelor gazelor reziduale sub acțiunea electronilor emiși de un catod cald. În figura 1.14 este reprezentată schematic construcția unui manometru de ionizare de tip LM-2 de fabricație sovietică. Dispozitivul permite măsurarea pre-

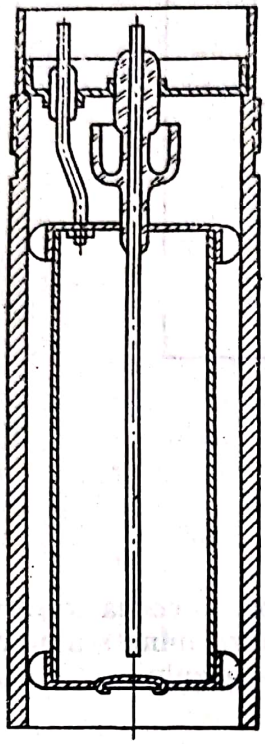


Fig. 1.13

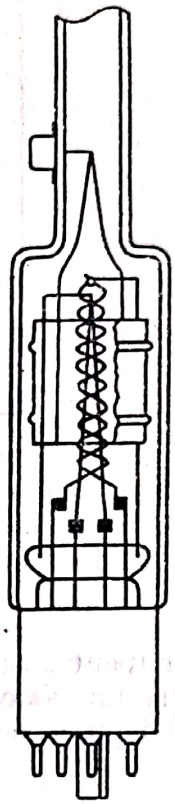


Fig. 1.14

siunilor cuprinse între $1 \cdot 10^{-3}$ și $5 \cdot 10^{-8}$ torr. Pentru măsurarea presiunilor mai mari, cuprinse între 10^{-5} și 1,0 torr se folosesc manometre de ionizare la care catodul (emițător) nu mai e construit din fir subțire de wolfram, ci dintr-un baston de iridiu acoperit cu un strat emisiv de oxid de itriu [71].

Dacă cu p se notează presiunea în incinta la care este montat manometrul de ionizare, atunci curentul ionic I_i este proporțional cu curentul electronic I_e și cu presiunea p [2, 13]

$$I_i = KpI_e. \qquad 1.2.28$$

Constanta K este caracteristică pentru fiecare aparat, depinzînd de dimensiunile și forma electrozilor, precum și de tensiunile aplicate acestora. Ea are dimensiunile $torr^{-1}$ și uneori mai poartă denumirea de „sensibilitatea" manometrului.

În manometrul de ionizare tip LM-2, catodul este înconjurat de o grilă, care, la rîndu-i, este înconjurată de colector (fig. 1.14). Colectorul se leagă la masă, catodul este supus unei tensiuni de +30V, iar grila se află sub tensiunea de +180 V. Electronii emiși de catodul filiform din wolfram se îndreaptă spre grilă, constituind curentul de electroni I_e. În drumul lor electronii ionizează moleculele de gaz, curentul de ioni I_i fiind determinat de numărul de molecule (deci de presiunea gazului din incintă). Ionii formați sînt culeși de colector, curentul ionic fiind măsurat cu un instrument a cărui scară este gradată direct în unități de presiune. Limita inferioară de măsurare este în jurul a 10^{-8} torr fiind condiționată de apariția unui curent elec-

Scanned with OKEN Scanner

tronic de fond datorită radiațiilor X moi care iau naștere ca urmare a bombardării grilei cu electronii emiși de catod. Radiațiile X astfel formate smulg din colectorul cilindric un număr de fotoelectroni care se îndreaptă spre grilă însumîndu-se cu curentul ionic.

Pentru a micșora curentul parazit datorit radiațiilor X s-a apelat la o construcție inversată a manometrului de ionizare, așa cum se vede în figura 1.15. La acest

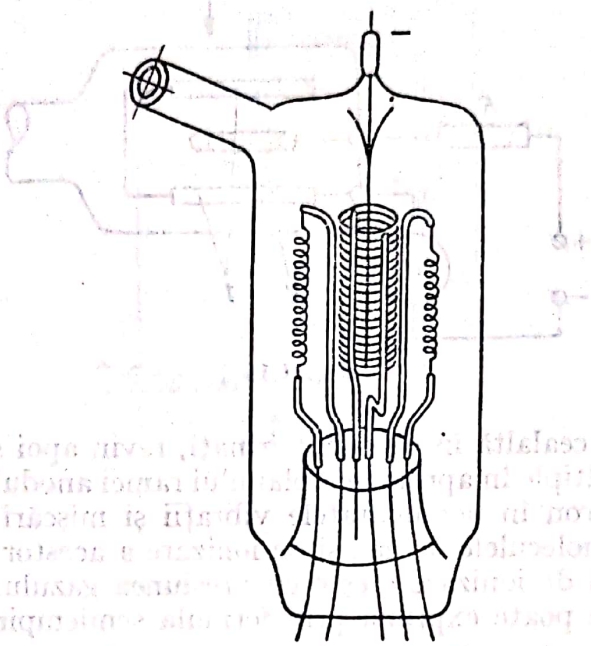


Fig. 1.15

tip de manometru catodul este plasat în afara grilei cilindrice, iar pe axa centrală se află anodul sub formă filiformă, suprafața căruia este de aproximativ 10^3 ori mai mică decît cea a colectorului din manometrul obișnuit (v. fig. 1.14). În acest caz pe colector va cădea o foarte mică parte din radiația X emisă de grilă în urma bombardamentului electronilor produși de catodul încălzit. Scade în acest fel curentul electronic de fond și, ca atare, limita de măsurare a presiunilor joase poate fi mult îmbunătățită (pînă la 10^{-10} torr) [2, 72]. Manometrele de ionizare de construcție inversată de tipul UM-12 (de fabricație sovietică) sînt destinate măsurării vidului în domeniul $10^{-4} \div 10^{-10}$ torr. Aceste manometre nu pot fi folosite, fără modificările adecvate, în domeniul presiunilor mai mari de 10^{-4} torr.

Există, desigur multe variante constructive ale manometrelor de ionizare. De exemplu, în lucrarea [73] este descris un tip de manometru cu construcție inversată, care mai are un electrod (modulator) în interiorul grilei cilindrice. Potențialul acestui electrod suplimentar este modulat după o lege oarecare, eliminîndu-se prin aceasta influența eventualelor radiații X care ar merge spre colectorul filiform. În acest fel domeniul de măsurare al presiunilor poate fi întins pînă la $7 \cdot 10^{-12}$ torr [74].

1.2.3.3. Manometre magneto-ionice

Schema simplificată a unui asemenea manometru, numit adesea și *manometru de tip Penning*, este redată în figura 1.16. Dispozitivul conține un anod inelar sau cilindric (2) plasat între două plăci (1) care constituie catodul. Între anod și catod

Scanned with OKEN Scanner

se aplică o tensiune ridicată între 1 000 ÷ 6 000 V. Sistemul anod-catod este plasat într-un cîmp magnetic intens (0,5 ÷ 2,0 T) creat de un magnet permanent.

Datorită unor cauze fizice, în particular datorită radiației cosmice, în spațiul anod-catozi pot apare electronii, care, datorită acțiunii combinate a cîmpurilor electrice și magnetice, se deplasează pe traiectorii spiralate între catod și anod; în același timp, datorită formei inelare a anodului, ei nu cad direct pe acesta, ci

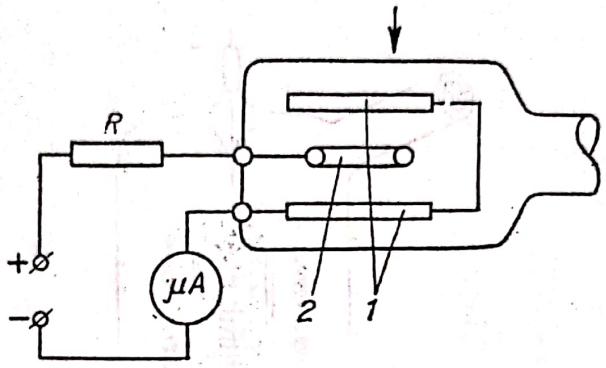


Fig. 1.16

pot trece în regiunea cealaltă în care sînt frînați, revin apoi spre anod etc., executînd astfel vibrații multiple în apropierea planului ramei anodului. Datorită drumului lung parcurs de electron în nenumăratele vibrații și mișcări în spirală, probabilitatea de ciocnire cu moleculele de gaz și de ionizare a acestor molecule crește mult. În felul acesta gradul de ionizare crește cu presiunea gazului. Curentul de descărcare în manometru se poate exprima prin formula semiempirică [2]

$$I = \frac{U - U_0}{R_a - R_s}. \qquad 1.2.29$$

În această formulă U este tensiunea anodică, U_0 tensiunea minimă a descărcării pentru presiunea maximă măsurată, R_s rezistența exterioară din circuitul anodic, iar R_a rezistența echivalentă a spațiului de descărcare.

Domeniul de aplicare a acestui tip de manometru este cuprins între 10^{-2} și 10^{-6} torr. Lărgirea diapazonului pînă la 10^{-7} torr se poate face adoptînd construcții speciale cum ar fi, de exemplu, manometrele magneto-ionice cu două camere și doi anozi [2].

Pentru presiuni mai joase de 10^{-7} torr, curentul electronilor emiși de catod sub acțiunea cîmpului electric intens, poate depăși curentul ionic (slab). În acest caz se folosesc așa-numitele manometre magneto-ionice speciale, numite și *manometre inversate* de tip *magnetron* [83]. Schema unui asemenea manometru magnetic inversat este redată în figura 1.17. La acest tip de manometru anodul este liniar, 1, plasat de-a lungul axei catodului cilindric 2. Catodul cilindric este închis la ambele capete, avînd în fiecare capac cîte o gaură circulară prin care trece anodul. În spațiul dintre anod și catod se află doi mici cilindri goi, 3, uniți cu un catod auxiliar, 4, care acoperă în întregime catodul principal. Catodul principal 2 este legat la masă prin instrumentul de măsură, iar catodul auxiliar 4 este pus direct la masă. Cîmpul magnetic folosit este de 2,0 T, iar tensiunea de lucru este de $6 \cdot 10^3$ V. Prin construcția adoptată, curentul autoelectronic (de emisie) este exclus din curentul principal (ionic). Valoarea curentului de descărcare este proporțională cu presiunea p într-un larg diapazon de presiuni,

$$I = Cp^n. \qquad 1.2.30$$

Scanned with OKEN Scanner

În această formulă C este o constantă, iar n un coeficient care variază între 1,1 și 1,4 și depinde de configurația electrozilor și de tensiunea aplicată. Dispozitivul poate măsura presiuni pînă la $5 \cdot 10^{-14}$ torr, ceea ce este remarcabil. Astfel, manometrul magnetic de construcție inversată de tipul MM-14C, de construcție sovietică, măsoară presiuni în diapazonul $10^{-4} \div 10^{-12}$ torr [2].

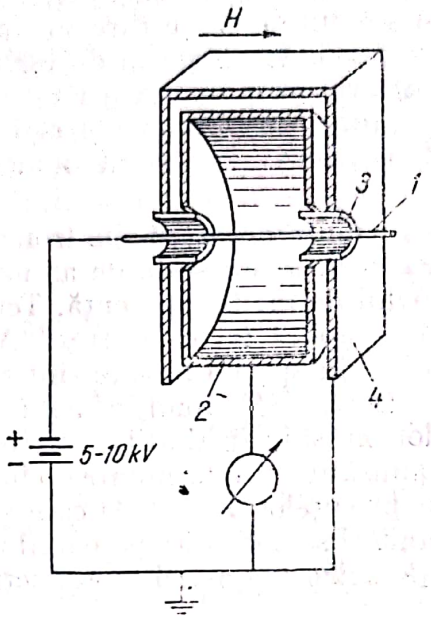


Fig. 1.17

Deși la început s-au construit și manometre magneto-ionice cu catod cald [80], actualmente se utilizează îndeosebi, manometre magnetice cu catod rece, ceea ce le face robuste și să nu sufere avarii în cazul în care se introduce brusc aer în instalație [3]. Totodată, manometrul de tip Penning posedă o mare viteză de pompare, ceea ce îl și face să fie folosit în instalațiile ghetero-ionice (v. paragraful precedent). Schema de măsurare a dispozitivului este foarte simplă. Cu toate aceste avantaje manometrul magneto-ionic prezintă și unele dezavantaje: degazarea dificilă, necesitatea unui magnet puternic, etc.

1.2.3.4. Dispozitive pentru măsurarea presiunilor parțiale

Pentru măsurarea compoziției gazelor și presiunilor parțiale dintr-o incintă, cel mai des se folosesc diferite tipuri de *spectrometre de masă*, precum și dispozitive speciale denumite *omegatroane*.

Un spectrometru de masă poate măsura presiuni între 10^{-3} și 10^{-12} torr. Puterea sa de rezoluție este determinată de raportul $m/\Delta m$, unde m este masa înregistrată, iar Δm diferența a două mase apropiate. Deși s-au făcut adaptări speciale pentru măsurarea compoziției și presiunii gazelor reziduale cu ajutorul spectrometrului de masă, acesta rămîne totuși un instrument complex, voluminos și pretențios, fiind folosit cu predilecție în fizica și tehnica nucleară.

[3] În lucrarea [81] se tratează un manometru magneto-ionic de construcție inversată avînd catod cald, capabil să măsoare presiuni de ordinul a $2,4 \cdot 10^{-14}$ torr [13].

Scanned with OKEN Scanner

Un instrument foarte folosit pentru măsurarea presiunilor parțiale ale gazelor reziduale este omegatronul care, de asemenea, cunoaște multe variante constructive. În omegatron se folosește de obicei un catod cald ce emite electroni care pătrund printr-o fantă în regiunea în care se află moleculele de gaz (rezidual) producînd ionizarea acestora. Traiectoriile electronilor sînt mărite și ca atare este mărit gradul de ionizare, prin aplicarea combinată a unui cîmp magnetic și a unui cîmp de înaltă frecvență. Ionii care apar în spațiul de descărcare sînt accelerați între două plăci paralele la care se aplică diferența de potențial de înaltă frecvență. Sub acțiunea cîmpurilor combinate ionii descriu și ei spirale cu raze diferite. Dacă se schimbă frecvența tensiunii variabile, atunci pe colector vor cădea succesiv ioni cu numere de masă diferite, apărînd peak-uri de curent ionic, ca într-un spectrometru de masă [4].

O variantă perfecționată a unui omegatron-spectrometru de masă este schițată în figura 1.18. În acest omegatron se folosește de asemenea acțiunea combinată a cîmpului magnetic și a cîmpului de înaltă frecvență. Tensiunea de înaltă frecvență (de valoare mică, $1 \div 3$ V) se aplică între electrozii A și H, iar electronii emiși de catodul K intră prin fanta F în spațiul în care sînt accelerați împreună cu ionii produși în urma ciocnirilor [84, 13, 85]. Ionii, aflîndu-se în rezonanță cu cîmpul, se mișcă în spirale ca în ciclotron, și în final ating colectorul C, după care curentul ionic este amplificat corespunzător. Uniformitatea cîmpului de înaltă frecvență este asigurată prin folosirea plăcuțelor R [$1 \div 4$] care sînt conectate la un divizor de tensiune. Pe plăcuța laterală O se aplică un potențial negativ spre a elimina ionii care n-au intrat în rezonanță, asigurînd astfel reproductibilitatea sensibilității aparatului [84].

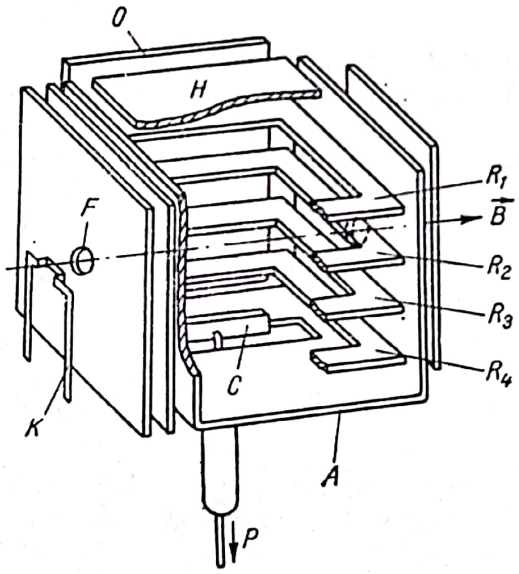


Fig. 1.18

Deși funcționează cu un catod cald ca un manometru de tip LM-2, omegatronul necesită, după cum s-a mai specificat, dispozitive electrometrice de amplificare. Problema constă în aceea că în omegatron curentul ionic de emisie este de aproximativ 10^3 ori mai mic decît cel al catodului de wolfram din tubul obișnuit de ionizare

[4] În unele lucrări asemenea dispozitive poartă denumirea de *omegatroane-spectrografe de masă* [13, 84].

Scanned with OKEN Scanner

de tip LM-2. De aceea, pentru măsurarea presiunii de 10^{-10} torr, în omegatron este necesară măsurarea unor curenți de ordinul a $10^{-14} \div 10^{-15}$ A, ceea ce impune folosirea amplificatoarelor electrometrice [86].

1.2.4. *Instalații de depunere a straturilor subțiri în vid*

Instalațiile moderne pentru obținerea straturilor subțiri prin evaporare și condensare în vid prezintă un mare grad de automatizare și complexitate. Există diferite variante de instalații industriale sau de laborator; descrierea lor amănunțită poate fi găsită în prospectele respective și în lucrările de specialitate [13, 2, 8, 5, 11, 90]. În cele ce urmează vor fi tratate succint numai unele caracteristici generale și componente speciale ale instalațiilor de depunere în vid a straturilor subțiri.

1.2.4.1. Instalații de evaporare în vid

În general, o instalație pentru obținerea straturilor subțiri prin evaporare în vid conține sistemul de vidare cu pompele și capcanele aferente, camerele de evaporare și sistemul electric.

Sistemul de vidare conține pompele de vid preliminar, pompele pentru obținerea vidului înalt, conductele de legătură, robinetele de vid, capcanele pentru azot (sau heliu) lichid, sistemul de măsurare a vidului etc.

Camerele de evaporare sînt de obicei de forma unor clopote cilindrice din metal sau sticlă, sau de forma unor cilindri din sticlă, molibden, cuarț, razoterm etc., mai ales în instalațiile de laborator [1, 4, 6]. Partea electrică a instalației cuprinde sistemul de alimentare și control. Pentru alimentarea motoarelor pompelor mecanice, a reșourilor pompelor de difuzie și pentru obținerea unor curenți intenși necesari în procesul de evaporare se impune folosirea unei puteri instalate destul de mari ($1 \div 10$ kW). În sistemul electric intră și dispozitivele de control al vidului, al grosimii peliculelor obținute etc.

În vederea obținerii unui vid cît mai bun în instalația de evaporare, se folosesc instalații de vid de calitate, realizate de obicei prin combinarea a două sau mai multe procedee de pompare.

Pentru a putea alege o combinație potrivită a procedeelor de pompare se va recurge la o comparare a diferitelor sisteme de obținere a vidului înalt, studiate în paragraful 1.2.2. În figura 1.19 sînt reprezentate vitezele de pompare și limitele de vid care pot fi atinse cu diferite sisteme de pompare. Evident, se presupune că pentru obținerea unei presiuni de $10^{-2} \div 10^{-3}$ torr s-au folosit pompele mecanice de vid preliminar. Din analiza caracteristicilor prezentate se observă că patru sisteme de vidare posedă viteze constante de pompare într-un larg diapazon de presiuni: pompele de difuzie cu ulei, pompele turbomoleculare, pompele criogenice și *pompele azotit* [5].

Pompele de difuzie cu ulei funcționează bine în domeniul $10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-6}$ torr, iar prin folosirea uleiurilor speciale xiloxan DC-705 pot asigura un vid limită de 10^{-9} torr fără capcană de azot lichid și $10^{-10} \div 10^{-11}$ torr cu capcane cu azot lichid. Celelalte metode de pompare se folosesc în sisteme combinate de vid sau în cazul în care prezența vaporilor de ulei și a produselor carbonice pe care le degajă uleiurile sînt contraindicate în instalație.

---

[5] Pompele azotit sînt pompe cu titan; la aceste pompe condensarea titanului evaporat se face pe o suprafață răcită la temperatura azotului lichid. Viteza de adsorbție crește cam de 5 ori, iar presiunea limită atinsă este de ordinul a $2 \cdot 10^{-10}$ torr.

Scanned with OKEN Scanner

Pompele turbomoleculare sînt mai rar folosite, datorită faptului că sînt scumpe, au elemente în mișcare (rotorul), au masă și gabarite mari, pot ieși ușor din funcțiune.

Pompele ghetero-ionice sau magneto-ionice sînt folosite în cazuri limitate, sau în combinație cu alte sisteme de pompare. După cum s-a arătat, pompele ghetero-ionice pot lucra în volume închise mici și pot fi ușor saturate (gheterii se saturează). Din figura 1.19 se observă că pompele de adsorbție își micșorează mult viteza de pom-

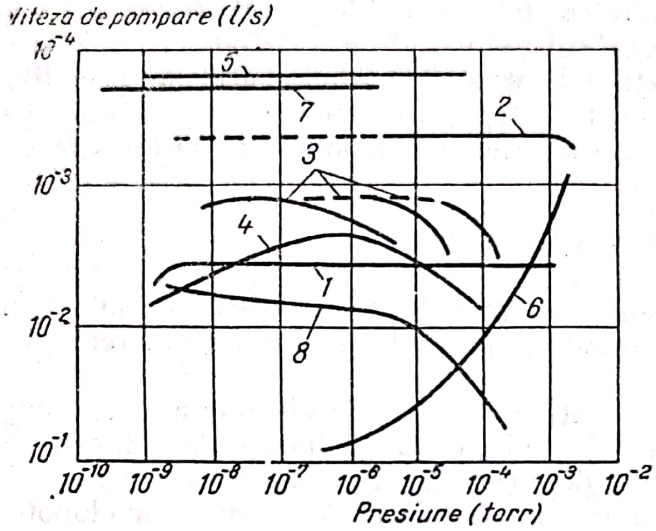


Fig. 1.19

pare odată cu scăderea presiunii în incintă pînă la $10^{-5} \div 10^{-6}$ torr. În plus, pompele de adsorbție, ca și cele magneto-ionice nu suportă contactul frecvent cu aerul atmosferic, situație des întîlnită în instalațiile de obținere a straturilor subțiri; după introducerea aerului în clopotul de evaporare (pentru introducerea suporturilor, substanței sau scoaterea probelor etc.) este nevoie de un timp foarte lung (ore sau zile) de pompare pentru a se atinge vidul inițial. În comparație cu asemenea pompe, cele cu ulei silicon sau xiloxan prezintă caracteristici de exploatare mult mai bune, fiind foarte utilizate în tehnica straturilor subțiri [91, 2].

Compușii carbonului conținut în uleiul de difuzie pot fi adsorbiți de titan. În acest scop, în volumul de lucru se plasează o mică pompă cu titan, care lucrează simultan cu pompa de difuzie. În particular, pompele cu titan de tipul magneto-ionic posedă o serie întreagă de avantaje despre care s-a vorbit anterior (se autoreglează, vid ultraînalt etc.). Este necesar însă ca pompa magneto-ionică și inclusiv cea cu titan să fie introduse în circuitul de vidare, după ce în incintă s-a obținut o presiune limită cît mai joasă [92]. Totuși, în comparație cu pompele de difuzie, vidarea cu pompe de titan este mai scumpă de cel puțin două ori, ceea ce limitează folosirea lor în instalațiile curente de vid.

Din figura 1.19 se vede că pompele criogenice au o viteză de pompare constantă într-un larg diapazon de presiuni (între 10^{-4} și 10^{-9} torr). Avantajul acestui tip de pompe constă în aceea că au viteze mari de pompare, în comparație cu dimensiunile relativ mici ale suprafeței active. În cazul acestor pompe nu e necesară degazarea prealabilă a incintei și detaliilor (piese componente) din instalația de evaporare. Ele însă nu pompează gazele care nu se condensează sau nu sînt adsorbite de suprafața răcită, în special heliu și hidrogen. Folosirea heliului lichid este greoaie, de aceea, pentru pomparea gazelor amintite, se folosesc simultan și alte mijloace

Scanned with OKEN Scanner

de pompare cum sînt pompele cu ulei sau cele cu titan care este depus pe suprafața răcită cu azot lichid.

Pomparea combinată în vederea realizării unui vid înalt și ultraînalt este folosită curent în instalațiile moderne de obținere a straturilor subțiri prin evaporare termică în vid. Avantajele acestui procedeu de pompare apar imediat din analiza curbelor din figura 1.19. Majoritatea instalațiilor folosesc sistemul criogenic combinat cu un alt procedeu de pompare cum ar fi cel cu gheteri și pompe de difuzie. Astfel, la instalațiile de tip „Balzers" (Lichtenstein), pentru obținerea vidului ultraînalt se folosește o combinație de pompe cu ulei de difuzie și pompe criogenice, pe suprafața acestora din urmă — răcită cu azot lichid — depunîndu-se permanent o peliculă de titan. Dacă instalația a fost în prealabil bine degazată termic, în urma unei asemenea pompări combinate se obține o presiune de ordinul a 10^{-10} torr după cîteva ore de funcționare. Firma „Varian" (S.U.A.) folosește instalații de vid ultraînalt cu pompare combinată prin trei tipuri de pompe (pe lîngă cele de vid preliminar și cele de difuzie): pompe cu titan, magneto-ionice și criogenice; în urma acestei pompări combinate timp de multe ore ($\sim 20 \div 30$ ore) se obține o presiune limită de ordinul a 10^{-10} torr.

În procesul de obținere a vidului înalt și ultraînalt trebuie să se țină seama de celelalte părți și particularități constructive și de funcționare ale instalației de vid. Într-adevăr, zadarnic se încearcă obținerea unui vid înalt cu pompe de titan, magneto-ionice etc., dacă în alte părți ale instalației se folosesc diferite piese care gazează mult, mai ales la presiuni scăzute și la temperaturi ridicate. Este cazul unsorilor și uleiurilor de vid și mai ales al garniturilor de cauciuc, care, încălzite (datorită procesului de evaporare, degazării etc.) pot elimina o mare cantitate de gaze, pot să-și modifice proprietățile (elasticitatea) etc. Este evident că în instalațiile în care se scontează obținerea vidului ultraînalt ($p \lesssim 10^{-7}$ torr) vor fi folosite garnituri adecvate, în special de metal (argint, cupru moale, plumb, aluminiu, aur). Cel mai des sînt folosite garniturile din sîrmă de aluminiu sau din cupru. Pentru a putea asigura o bună degazare termică, se folosesc clopote metalice de evaporare (mai rar din cuarț sau sticlă [6]).

Uneori pentru a obține un vid de $10^{-8} \div 10^{-9}$ torr într-un timp cît mai redus de pompare se folosesc instalații cu două camere de vid și două pompe de difuzie (fig. 1.20). Într-una din camere se face evaporarea, iar fasciculul atomo-molecular trece în cea de a doua cameră în care are loc condensarea peliculei pe suport [2].

În instalațiile de depunere a straturilor subțiri este dificil să se lucreze cu garnituri metalice, datorită faptului că se manevrează foarte des incinta (clopotul) de evaporare și garnitura se poate murdări, deforma sau deteriora. În acest caz, pentru obținerea unui vid înalt, pe lîngă adoptarea unor sisteme adecvate de vidare (combinate), se folosește așa-numitul principiu al *„vidului în vid"*. Schema instalației care lucrează după acest principiu este reprezentată în figura 1.21 [2]. După cum se vede din figură instalația are pereți dubli, fiecare incintă fiind vidată cu cîte o pompă de difuzie. Camera interioară este din oțel inoxidabil nemagnetic, cu pereți de 0,2 mm. Grosimea mică a camerei este necesară pentru a putea trece un curent electric pentru încălzirea (și degazarea) ei la 400°C.

În lucrarea [4] este descrisă o instalație perfecționată de obținere a straturilor subțiri prin folosirea pompării combinate. Schema camerei de evaporare a instalației respective este redată în figura 1.22. În lipsa unui ulei silicon de tipul DC-705 se poate folosi ulei Apiezon C cu presiunea de vapori de 10^{-8} torr sau un alt ulei silicon de calitate. După obținerea vidului preliminar (10^{-3} torr) se pune în func-

[6] Pentru că, după cum s-a arătat, viteza de pătrundere și difuzie a gazelor prin sticle și cuarț crește apreciabil cu creșterea temperaturii.

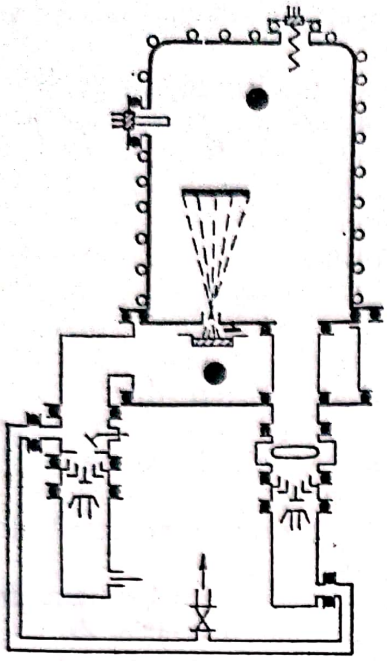


Fig. 1.20

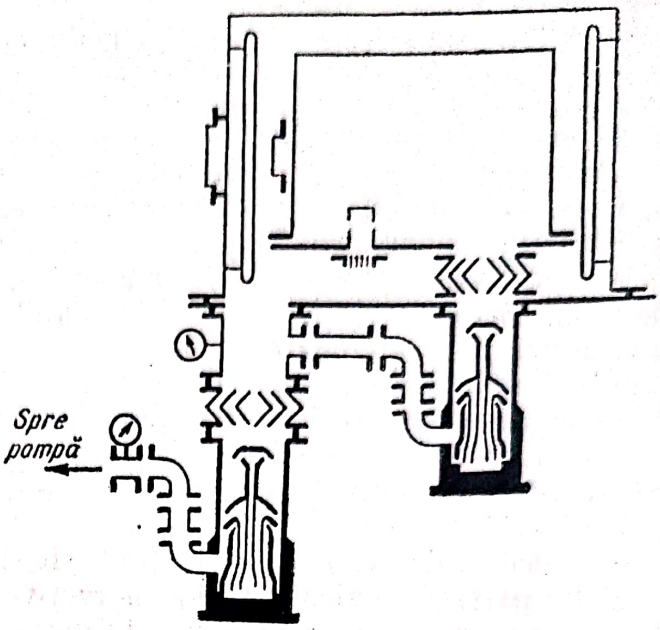


Fig. 1.21

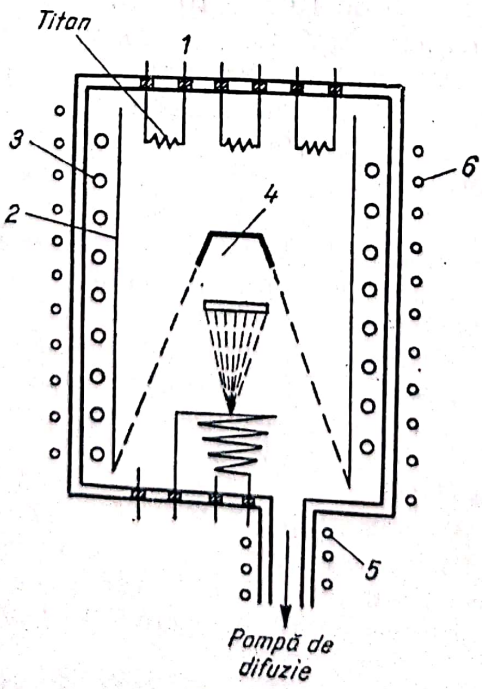


Fig. 1.22

Scanned with OKEN Scanner

ţiune pompa de difuzie care permite realizarea unei presiuni de ordinul a $10^{-6} \div 10^{-7}$ torr (în funcţie de tipul şi calitatea uleiului folosit. Se introduce apoi azot lichid în capcana 5, ceea ce conduce la îmbunătăţirea vidului cu încă un ordin de mărime. În cazul în care nu se foloseşte xiloxan DC-705 (care în acest caz ar permite obţinerea unui vid de $10^{-9} \div 10^{-10}$ torr), se trece la următoarea etapă, care constă în degazarea incintei prin încălzire la $300 \div 350°C$, timp de 1 — 2 ore, cu ajutorul unui cuptor extern 6. În acest timp regiunile garniturilor şi trecerilor electrice sînt răcite prin conducte cu apă. După degazare se aşteaptă refacerea vidului în incintă ($\sim 10^{-8}$ torr), după care se introduce azot lichid în serpentina 3 ceea ce conduce la îmbunătăţirea vidului cu încă un ordin ($\div 10^{-9}$ torr). După $10 \div 20$ ore de pompare se trece la evaporarea titanului cu ajutorul evaporatoarelor 1. Particularitatea instalaţiei constă în existenţa „farfuriei" (4) răsturnate plasată în centru în calea fasciculului de titan care, astfel, este dirijat spre pereţii incintei interne (2) răciţi la temperatura azotului lichid. Ansamblul funcţionează cu o pompă cu azotit, care are o mare viteză de pompare. Farfuria ecranează zona centrală de lucru, în care se face depunerea stratului subţire, fără a fi influenţată de prezenţa titanului.

1.2.4.2. Dispozitive de evaporare

În cele ce urmează, prin dispozitive de evaporare se subînţeleg diferite tipuri de cuptoare de evaporare, precum şi dispozitivele de încălzire în vederea evaporării. Analiza dispozitivelor de evaporare contribuie la înţelegerea mai completă a tehnologiei şi proprietăţilor straturilor subţiri, proprietăţi care în mare măsură depind de natura, tipul şi construcţia evaporatorului.

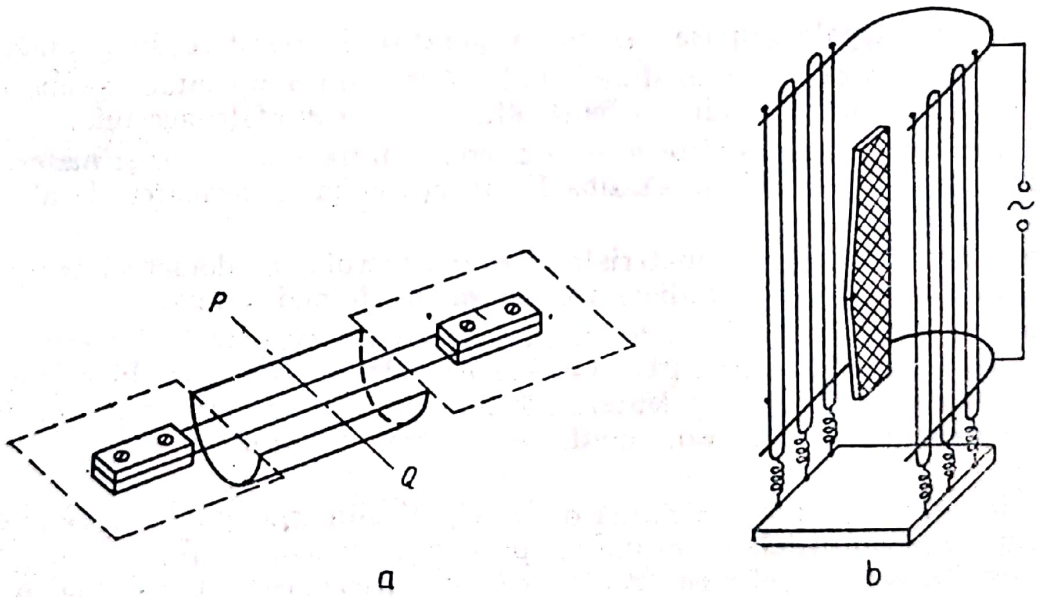


Fig. 1.23

Dispozitivele de evaporare pot fi cu încălzire directă a materialului de evaporat şi cu încălzire indirectă. Pentru evaporarea materialelor prin încălzire directă se folosesc evaporatoare sub formă de conductor sau bandă întinsă între două contacte (fig. 1.23, a), sub forma unor filamente montate pe suporturi metalice

Scanned with OKEN Scanner

(fig. 1.23, b) etc. Această metodă, folosită mai ales în cazul evaporării metalelor (Al, Ti, Cu, Ni etc.), este mai puțin utilizată în tehnica obținerii straturilor subțiri, datorită mai ales fenomenului de distrugere a evaporatorului, evaporării neuniforme etc.

În cazul evaporării indirecte, se folosesc dispozitive speciale cu ajutorul cărora substanțele sînt încălzite pînă la temperatura de evaporare. În funcție de modul de încălzire, aceste dispozitive se împart în trei mari grupe: rezistive, inductive și cu fascicul electronic sau ionic.

În evaporatoarele rezistive energia termică se obține pe seama efectului Joule produs la trecerea curentului prin dispozitivul rezistiv (bandă, conductor subțire, tub etc.). Aceste dispozitive sînt foarte răspîndite datorită simplității construcției, alimentării și manevrării lor. În figura 1.24 sînt reprezentate cîteva tipuri de dis-

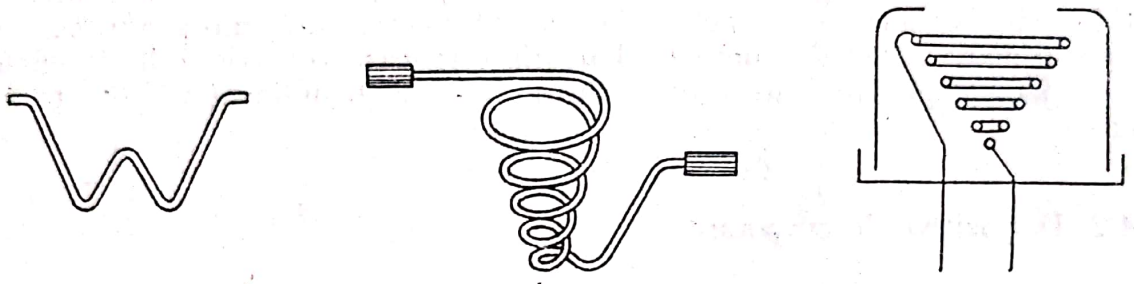


Fig. 1.24

pozitive rezistive de evaporare. Forma și mărimea lor, tipul constructiv, precum și alte caracteristici sînt determinate de natura și volumul substanței de evaporat și, respectiv, de condițiile pe care trebuie să le îndeplinească evaporatoarele rezistive.

Condițiile principale impuse pentru evaporatoarele rezistive sînt următoarele:

a) Materialul de evaporat în stare lichidă să facă un bun contact termic cu materialul evaporatorului, să aibă o bună aderență la suprafața acestuia.

b) Deși este necesar să existe o bună aderență între evaporator și materialul de evaporat, între ele nu trebuie să aibă loc reacții chimice, formarea de aliaje ușor evaporabile etc.

c) Presiunea de vapori a materialului evaporatorului în domeniul temperaturii de evaporare a substanței studiate trebuie să fie cît mai redusă.

Un studiu detaliat al diferitelor materiale supuse evaporării din evaporatoare diverse este făcut în lucrarea [93]. Cercetările au fost continuate în anii următori de către diferiți autori [94, 29]. Materialele cele mai indicate pentru evaporarea majorității substanțelor sînt: wolframul, molibdenul, tantalul și uneori nichelul și cromelul.

În cazul evaporatoarelor în formă de V, U, W, filiforme etc. se folosesc călăreți sau bucăți din materialele de evaporat, plasate pe evaporatorul care va fi încălzit prin trecerea curentului electric. Pentru a preîntîmpina risipa de material și a evita depunerea substanței pe alte suprafețe se folosesc ecrane speciale sau evaporatoare sub forma unor coșulețe (fig. 1.24, c) sau tăviță, benzi etc. (fig. 1.25, a-d).

Ecranele termice măresc randamentul evaporatorului, evitîndu-se pierderea căldurii. Pe de altă parte, pentru evaporarea substanțelor sub formă de pulberi (substanțe dielectrice, semiconductoare etc.), este necesară folosirea tăviților metalice, coșuleților de cuarț îngrădite cu încălzitor din wolfram sau molibden etc., ceea ce reclamă un consum mare de energie electrică; în același timp, datorită suprafețelor

Scanned with OKEN Scanner

mari încălzite și a substanțelor pulverulente, apar cantități mari de gaze reziduale în timpul degazării și evaporării. În acest scop s-au adoptat construcții speciale pentru evaporatoare de mare capacitate și eficiență cum sînt cele reprezentate în figura 1.25, c-f.

Pentru a evapora materiale pulverulente sau care intră în reacție cu conductorul cuptorașului evaporator, se folosesc creuzete din cuarț, alumină (Al_2O_3), oxid de beriliu (BeO) sau de thoriu (ThO_2) etc. În multe cazuri se folosesc creuzete din grafit spectroscopic-pur, dar acestea prezintă dezavantajul degajării unei mari cantități de gaze în timpul evaporării. În plus, la temperaturi ridicate, metalele cu unele excepții (Ag, Be, Sr etc.) intră în reacție cu carbonul formînd diferite carburi. Semiconductorii de asemenea intră în reacție cu grafitul la temperaturi ridicate. De exemplu, evaporarea Si din creuzet de grafit se poate face numai cu dispozitive

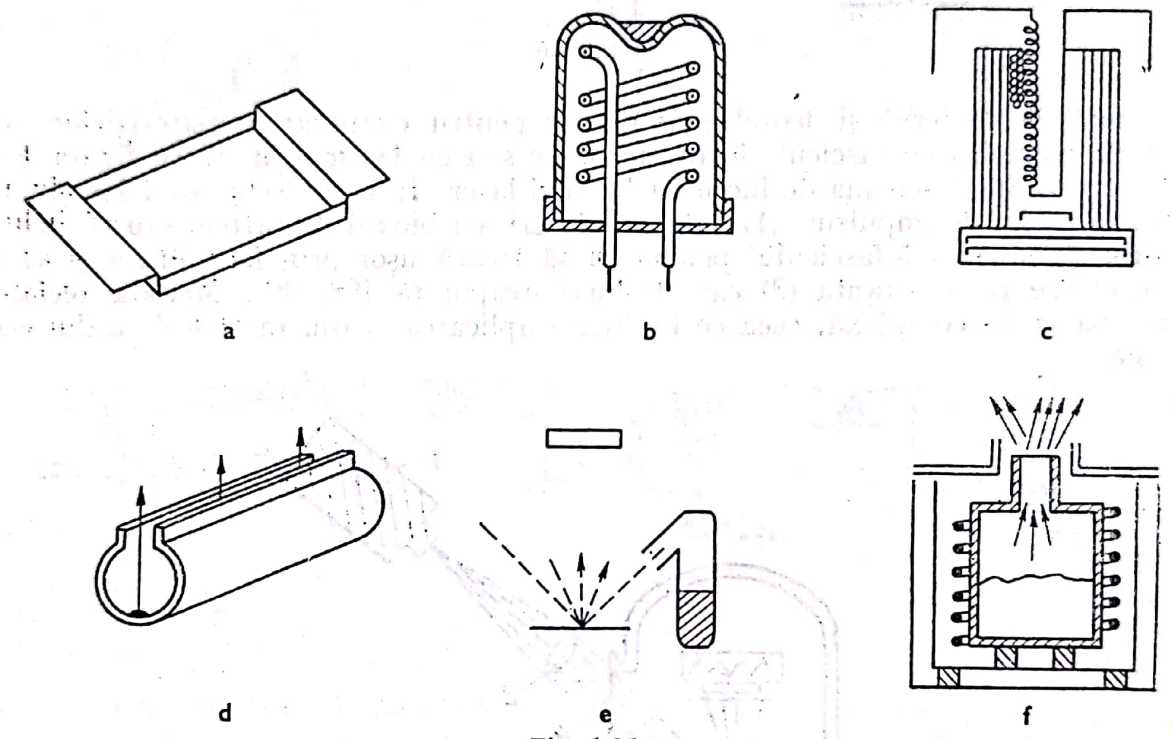


Fig. 1.25

speciale. În scopul preîntîmpinării expulzării substanței de evaporare din creuzet (mai ales în cazul substanțelor pulverulente, conținînd multe gaze adsorbite), se folosesc creuzete de construcție specială, cu acoperiș tubular, sub formă de sită, sau se adoptă evaporarea sub un unghi indirect, prin reflexie (fig. 1.25, e).

Trebuie menționat faptul că în instalațiile moderne de evaporare, mai ales în cele cu destinație industrială se folosesc dispozitive speciale de aprovizionare a evaporatorului cu substanțe de evaporat. Aceasta se realizează de obicei sub forma unui vibrator, care la intervale dorite de timp lasă să cadă în creuzet substanța, sub formă pulverulentă dintr-un rezervor special; dacă substanța se află sub formă de fire sau benzi subțiri, acestea sînt derulate de pe mosorele speciale, sau sînt introduse treptat în regiunea de evaporare etc.

Pentru evaporarea unor cantități mai mari de substanță și în scopul eliminării contactului direct dintre substanță și evaporator se folosesc adesea instalații de evaporare cu încălzire inductivă. Schema de lucru a unei asemenea instalații este redată în figura 1.26. De obicei bobina inductorului, formată din 3—4 spire, este con-

Scanned with OKEN Scanner

struită din țeavă de cupru prin care trece apă pentru răcire. Se folosesc curent generatoare de 4 — 5 kW care lucrează la 1 — 2 MHz. Instalații similare sînt utilizate în tehnologia semiconductorilor pentru creșterea și purificarea monocristalelor.

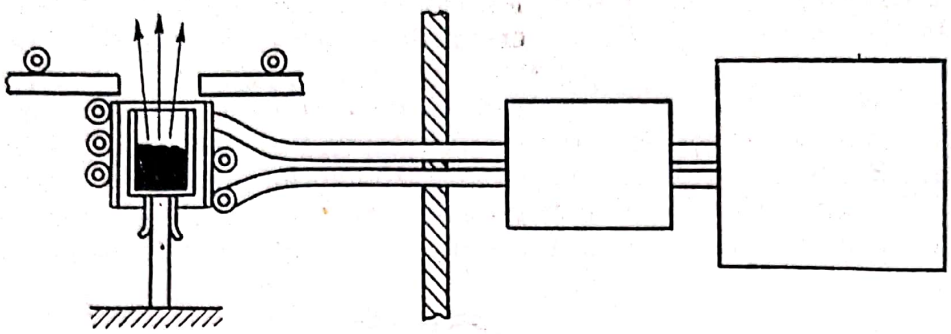


Fig. 1.26

O metodă modernă și deosebit de eficace pentru evaporarea materialelor este metoda încălzirii cu fascicul electronic, ionic sau cu fascicul laser. În figura 1.27 este reprezentată schema de lucru cu fascicul laser. În acest scop se folosește un laser în regim de impulsuri (1) cum sînt laserii cu bioxid de carbon sau cu lichid. Lentila 2 focalizează fasciculul pentru ca să treacă ușor prin fereastra 4 și să se concentreze pe substanța (3) care trebuie evaporată [98, 99]. Metoda reclamă însă aparatură complexă, ceea ce limitează aplicarea ei din motive de ordin economic.

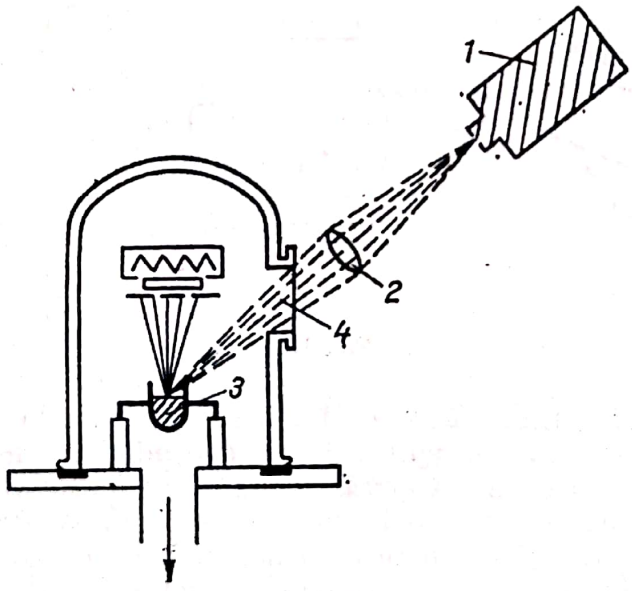


Fig. 1.27

Există diferite variante ale dispozitivelor de evaporare cu fascicul electronic sau bombardament ionic. În figura 1.28, a este redată schema unei variante foarte simple, la care anodul se prezintă sub forma unui creuzet metalic [1] (tantal, wolfram etc.) în care se află substanța, iar catodul constă dintr-o mică spirală 2, din tantal sau molibden, plasată în jurul anodului. Pentru colectarea ionilor pozitivi produși de bombardamentul electronic se folosește un mic colector 3, plasat deasupra creuzetului. În figura 1.28, b, c, sînt reprezentate încă

Scanned with OKEN Scanner

două variante simple de evaporatoare electronice în care 1 este anodul (substanța), 2 catodul, iar 3 electrodul colector de ioni [2]. Alte variante, la care electrodul negativ este înconjurat de un electrod de focalizare sînt redate în figura 1.28, d și e. În aceste variante electrodul de focalizare are același potențial cu al catodului. Tensiunea de accelerare variază între 3 și 10 kV, iar curentul de lucru variază între 10 și 100 mA. Pentru a răci suportul de grafit sau metal (Cu, Ta etc.), care con-

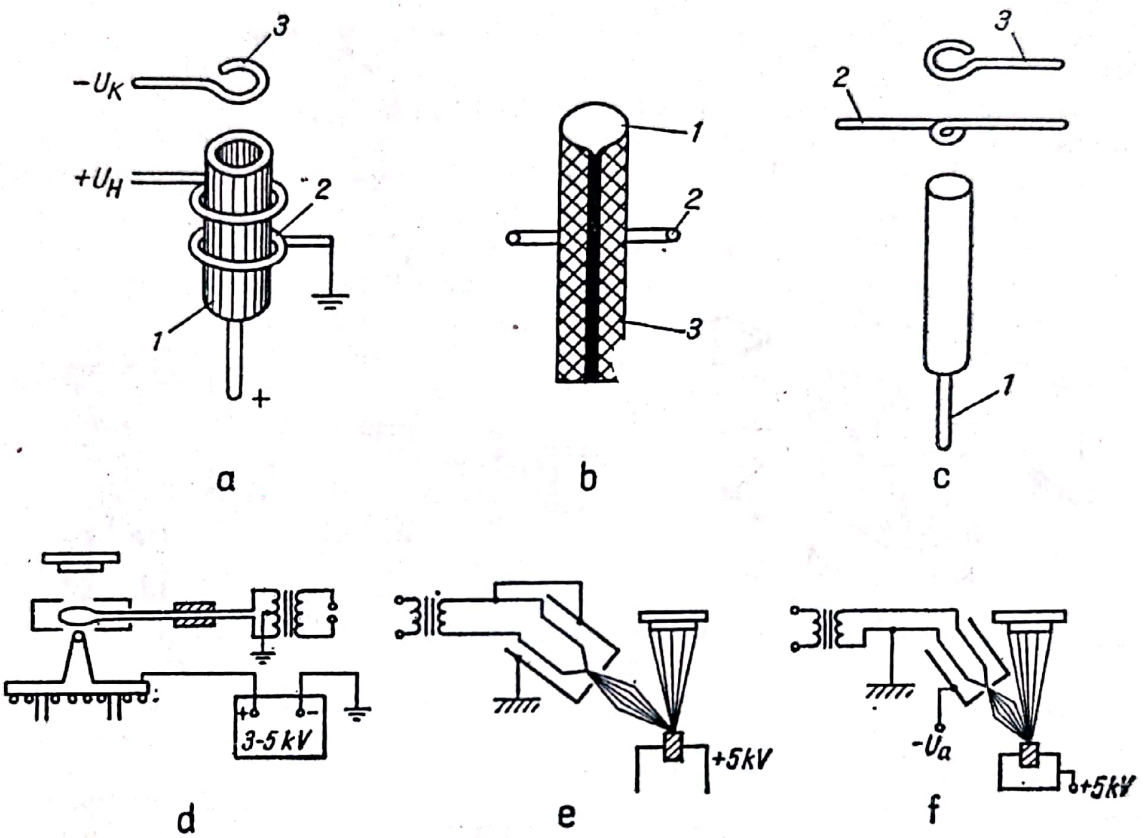


Fig. 1.28

ține în partea superioară materialul de evaporare, se folosește apă care trece prin țevi subțiri plasate la partea inferioară a creuzetului. Cu ajutorul bombardamentului electronic se pot evapora multe materiale greu fuzibile cum sînt Si, Ta, W, Mo, Ti etc. Încălzirea substanței se face local prin focalizarea fasciculului electronic la o pată de 0,5—2,00 mm în diametru. Dezavantajul variantelor din figura 1.28, b-d, constă în faptul că sub acțiunea atomilor substanței evaporate are loc distrugerea catodului, acoperirea lui cu material de evaporat etc. În plus, focalizarea se face mai greu datorită faptului că între catod și electrodul de focalizare nu există o diferență de potențial. Variantele din figura 1.28, e, f, sînt mai avantajoase, deoarece catodul nu este plasat direct în calea fasciculului atomo-molecular. În plus, în cazul variantei 1.28, f, focalizarea poate fi ușor reglată prin tensiunea auxiliară V_a.

În scopul prevenirii distrugerii catodului sau depunerii materialului evaporat pe diferite piese ale tubului electronic, se folosesc sisteme de evaporare cu focalizare în cîmp magnetic și electric (fig. 1.29). În cazul reprezentat în figura 1.29, a-e, polii cîmpului magnetic sub acțiunea căruia deviază fasciculul electronic produs

de tunul electronic, ca și elementele tunului electronic sînt plasate sub nivelul la care se află substanța de evaporat. În figura 1.29, d, fasciculul electronic este deviat cu 90° de la direcția inițială și focalizat pe materialul ce trebuia evaporat. Pentru evaporarea uniformă de pe o suprafață mare a evaporatorului se folosește un evaporator electronic cu fascicul „plan" (fig. 1.29, c). Fasciculul este deviat

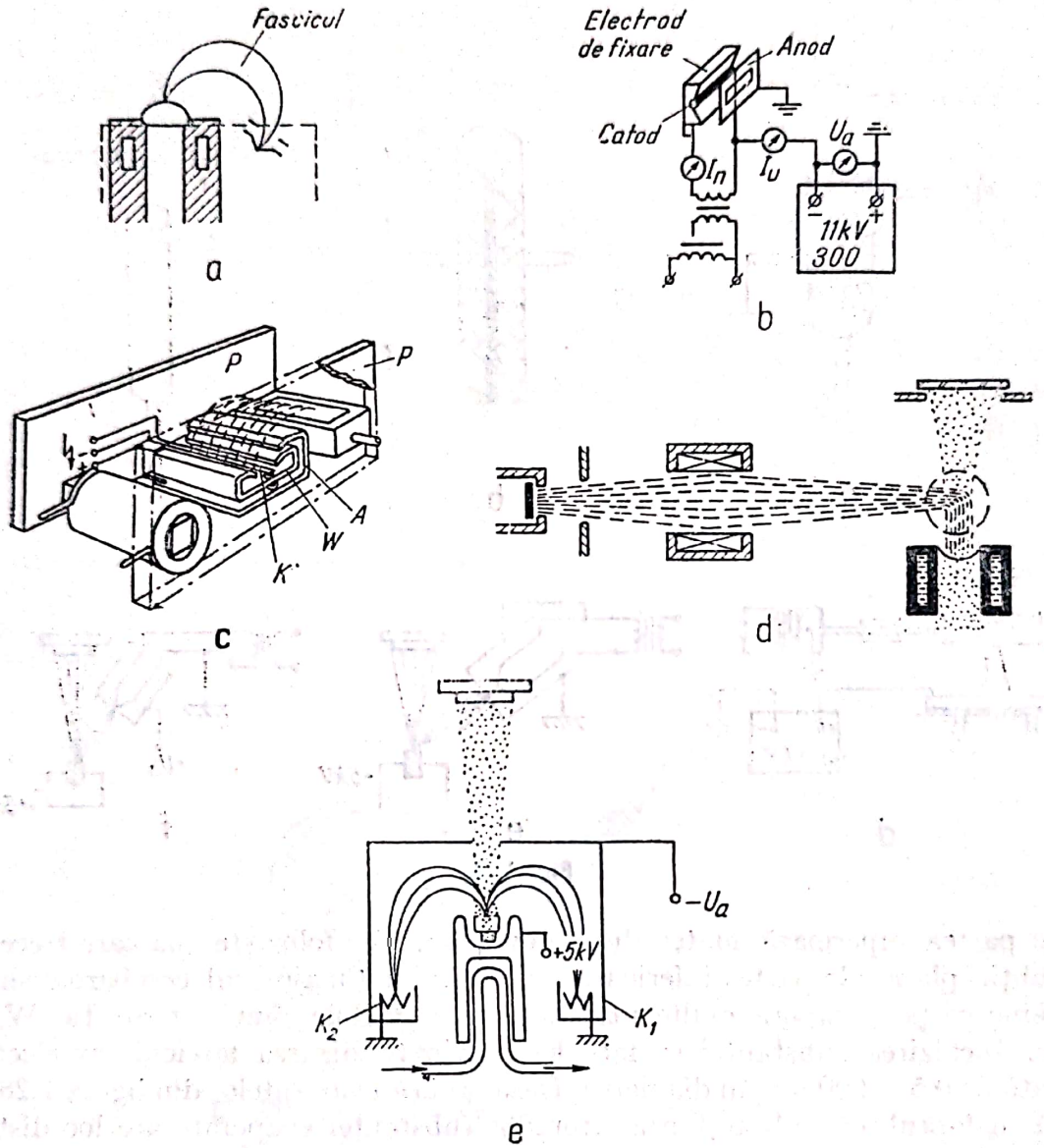


Fig. 1.29

la 90° cu ajutorul cîmpului magnetic produs de piesele polare P și P'. Catodul K și electrodul de focalizare W se află la același potențial, negativ în comparație cu potențialul aplicat anodului.

1.2.4.3. Suporturi. Ecrane și măști

Pe lîngă dispozitivele și instalațiile descrise în paragrafele precedente, în tehnica obținerii straturilor subțiri se mai folosesc diferite materiale speciale cum sînt garnituri de cauciuc metalice, sau din alte materiale, lacuri, uleiuri, dispozitive

Scanned with OKEN Scanner

de control a vidului, a grosimii peliculelor și a altor caracteristici, suporturi, ecrane mobile sau fixe, măști metalice, dispozitive de degazare, sau de încălzire a suporturilor, capcane de vid, dispozitive criogenice de răcire a suportului, carusele pentru transportul suporturilor sau măștilor etc. [2, 5, 6, 13, 11, 19].

Suporturi. În calitate de suport poate fi folosit orice material solid sau care, după depunerea stratului, se solidifică prin răcire sau prin reacție chimică. Uneori (v. microscopie electronică) se urmărește obținerea unor straturi subțiri fără suport, îndepărtarea acestuia din urmă făcîndu-se prin procedee speciale [105÷108].

Materialele cele mai utilizate ca suporturi pentru straturi subțiri sînt mica, diferite tipuri de sticle, ceramici, unele metale, precum și mase plastice. Pentru diferite cercetări fundamentale, precum și în vederea unor aplicații practice (straturi epitaxiale) se folosesc adesea suporturi monocristaline din NaCl, NaF, mică, *cuarț* cristalin, Si, Ge, GaAs, MgO etc.

După cum se va arăta mai amănunțit în paragrafele următoare, calitatea și proprietățile straturilor subțiri depind foarte mult de natura și alte caracteristici ale suportului, cum sînt gradul de curățenie, asperitățile suprafeței, temperatura suportului în timpul depunerii, coeficientul de dilatare termică, factorul de pierdere, termoconducția etc. etc. Suportul trebuie să nu reacționeze chimic cu substanța depusă (exceptînd cazul cînd o asemenea reacție se cere), să aibă coeficient de dilatare termică cît mai apropiat de al materialului depus, să aibă o rezistență mecanică bună, grosime adecvată etc. În cazul în care este necesar, suportul să permită încălziri la temperaturi ridicate (sute de grade) sau răciri la temperaturi joase (azot sau heliu lichid).

Este evident, că numărul materialelor care satisfac aceste cerințe este relativ mic, iar în prezent se fac cercetări intense în vederea obținerii unor materiale speciale pentru suporturi, se ameliorează mereu vechile materiale folosite (sticla, ceramica, mica etc.).

Categoriile de *sticlă* folosite în tehnica straturilor subțiri sînt silicați de tip alcalin cu și fără oxizi grei, precum și sticle nealcaline în care poate fi inclusă și sticla de cuarț pur (cuarț topit) [100, 2]. Mult utilizată este sticla *pirex*, precum și alte tipuri de sticle speciale (*molibden*, cuarț etc.), care pot fi încălzite la temperaturi ridicate, temperaturi necesare obținerii unor straturi subțiri de calitate. Sticla de cuarț posedă cele mai bune proprietăți electroizolante, avînd la 200°C o rezistență specifică de $10^{17}\ \Omega \cdot cm$, o permitivitate dielectrică egală cu 3,8 (la 20°C) și un unghi de pierderi, la 1 MHz, egal cu $3 \cdot 10^{-4}$ (la 20°C).

Deși sticla se prelucrează termic ușor, are o suprafață relativ plană și un unghi de pierderi nu prea mare, totuși ea prezintă unele dezavantaje care constau mai ales în fragilitatea, greutatea de a fi prelucrată mecanic, o termoconductibilitate redusă etc. În plus, în timpul încălzirii se observă o intensă degajare a compușilor alcalini, ceea ce limitează aplicarea sticlelor alcaline în calitate de suporți pentru straturile subțiri.

Ceramica este mult folosită ca suport în tehnologia straturilor subțiri și a diferitelor dispozitive electronice și microelectronice de tip pelicular. Spre deosebire de sticle, diferitele tipuri de ceramică au suprafața cu un microrelief mai accidentat, cu asperități mai pronunțate. Microrelieful suprafeței suporturilor este caracterizat prin asperități a căror înălțime poate varia între 10 Å și $20 \cdot 10^3$ Å [11, 2, 101—103]. Sticla optic plană folosită în microscopia optică poate fi utilizată cu succes în calitate de suport, ea avînd asperități de ordinul a 50 Å. Ceramica și chiar piroceramica — material foarte utilizat ca suport — posedă neuniformități mari (2 000÷20 000 Å); acestea pot fi micșorate prin polizare mecanică sau chimică, dar prelucrările respective pot duce la modificarea proprietăților ceramicii sticlelor etc.

Scanned with OKEN Scanner

Pe scară largă se folosesc actualmente ceramici cristalizate așa-numitele steclo-ceramici, cum sînt *sitalul* și *fotositalul* [2, 104]. Față de sticlele obișnuite, sitalul și fotositalul posedă o valoare ridicată a termoconductibilității, proprietate specifică ceramicelor.

Mica este folosită cu succes la suporturi pentru straturi subțiri, metalice, dielectrice etc. Diferitele sorturi de mică sînt silicații de aluminiu sub formă cristalizată, cu clivaj accentuat după anumite plane cristaline. Cele mai utilizate tipuri de mică sînt *muscovitul* și *flogopitul*, a căror compoziție și proprietăți fizico-chimice sînt redate în tabelul 1.2. Din tabel se observă că mica-muscovit are o rezistență elec-

Tabelul 1.2.

Proprietățile comparative ale muscovitului și flogopitului

Tipul micei	Termostabilitatea °C	$\rho[\Omega \cdot cm]$	$tg\ \delta \times 10^4$ la frecvența 1 MHz	Densitatea $\rho[g/cm^3]$
Muscovit	500—600	$10^{14} - 10^{16}$	3	2,8—2,9
Flogopit	800—900	$10^{13} - 10^{14}$	15	2,6—2,8

trică mai mare și un unghi de pierderi mai mic decît mica-flogopit, de aceea este mai mult folosită, deși e mai scumpă. În plus, muscovitul este mecanic mai rezistent, mai flexibil și mai elastic decît flogopitul. Mica poate fi obținută și pe cale artificială, prezentînd proprietăți superioare în ceea ce privește termostabilitatea și proprietățile electrice. Astfel, rezistența specifică a micei artificiale atinge valori de ordinul $10^{17} - 10^{18}\ \Omega \cdot cm$, iar $tg\ \delta = (3 \div 7) \cdot 10^{-4}$.

Prin presarea la cald, a amestecului de mică sub formă de praf cu sticlă ușor fuzibilă măcinată fin, se obține un material dur *micalexul*, cu proprietăți electrice și mecanice bune. Deși micalexul nu are o rezistivitate electrică prea mare și un unghi de pierderi suficient de mic, el are o mare termostabilitate, rezistență mecanică bună, stabilitate la umiditate etc. Mai mult, micalexul poate fi ușor prelucrat mecanic, permite presarea în suport a contactelor metalice etc.

Folosirea materialelor plastice în calitate de suporturi a căpătat o largă dezvoltare mai ales în microscopia electronică și în tehnica straturilor subțiri în care nu se folosesc temperaturi extreme. Diferite tipuri de rășini epoxidice, melaminice sau polisterice, precum și combinații speciale silico-organice sau *steclotextolitul* au dovedit proprietăți electromecanice corespunzătoare pentru a fi folosite la fabricarea suporturilor. În particular, steclotextolitul, care se poate prelucra ușor în foi și are proprietăți electrice bune, este folosit cu succes ca suport pentru obținerea rezistențelor peliculare stabile (firma Filmohn Corporation — S.U.A.) din Ni-Cr, precum și în alte aplicații ale straturilor subțiri [5, 2, 97].

Ecrane și măști. În instalațiile de obținere a straturilor subțiri prin evaporare în vid se folosesc diverse *ecrane fixe* sau *mobile*, precum și măști speciale, pentru a da stratului subțire, obținut, configurația dorită. De obicei se folosesc două sau mai multe evaporatoare care trebuie ecranate mecanic între ele pentru a nu se influența reciproc. Ecranele se fac din material special, cum ar fi oțelul inoxidabil nemagnetic, alama etc.

După cum s-a mai menționat, în primele stadii ale degazării sau evaporării substanței are loc o puternică degajare de gaze, precum și evaporarea impurităților volatile conținute în materialul supus evaporării. Pentru a preveni pătrunderea acestor produse-impurități în stratul subțire, se folosește un ecran (metalic) mobil, plasat în calea fasciculului atomo-molecular (fig. 1.30); procesul de condensare

Scanned with OKEN Scanner

și de formare a stratului subțire începe în momentul îndepărtării ecranului mobil și încetează brusc cînd acesta este reașezat în calea fasciculului.

După cum se vede din figura 1.30, se mai folosesc ecrane (1, 2) pentru cuptorul de încălzire a suportului, eventual pentru protejarea rulmenților, detaliilor (pieselor) mobile etc.

Pentru obținerea topologiei dorite a straturilor, pentru obținerea contactelor diferitelor dispozitive sau *circuite electronice* și *microelectronice* se folosesc măști speciale plasate în fața suportului, în calea fasciculului atomo-molecular. Măștile

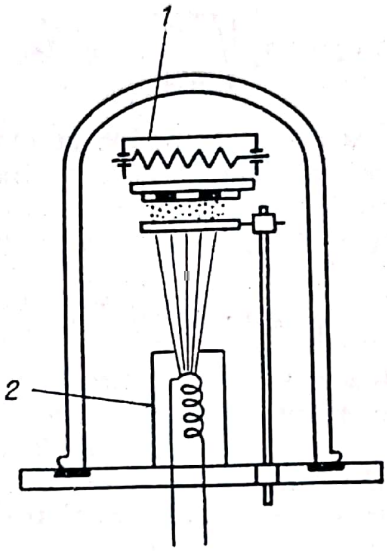


Fig. 1.30

pot fi libere, mobile, sau de contact. Se fac sub formă de foi subțiri, din materiale avînd o mică presiune de vapori la temperaturile de depunere a straturilor. Măștile trebuie să aibă și alte proprietăți mecano-termice, impuse de natura straturilor sau schemelor obținute. Printre altele, trebuie să fie suficient de elastice și dure, să permită tăierea găurilor și executarea tăieturilor speciale, să aibă un coeficient de dilatare termică redus, să reziste la temperaturi ridicate și presiuni reduse fără deformații vizibile etc.

Procedeele de fabricare și curățire a măștilor și suporturilor sînt descrise în diferite lucrări de specialitate [2, 5, 11, 90, 102, 103, 109]. Foarte mult folosite în fabricarea măștilor, sînt procedeele *fotolitografice* și de *corodare electrochimică*, mai ales în *tehnica planară* pentru obținerea tranzistorilor, precum și în *tehnica circuitelor integrate, circuitelor microelectronice cu straturi subțiri* etc. De asemenea, pentru fabricarea măștilor și prelucrarea straturilor subțiri obținute se folosește fasciculul laser, precum și fasciculul electronic [4, 86, 110].

1.3. Teoria formării straturilor subțiri pe suportul de condensare

1.3.1. *Evaporarea termică și condensarea în vid a substanțelor simple*

Evaporarea substanțelor compacte este analoagă fenomenului desorbției (v. 1.2.1.). Dacă există echilibru între fazele solidă (sau lichidă) și gazoasă, atunci viteza de evaporare w este egală cu viteza de adsorbție (echilibru dinamic), adică conform ecuației 1.2.19

$$w = m\frac{dn_a}{dt} = m\alpha_v p_v (2\pi m k_B T)^{-1/2}, \quad \text{g/cm}^2 \cdot \text{s} \qquad 1.3.1$$

Scanned with OKEN Scanner

unde α_v este coeficientul de evaporare (similar coeficientului de acomodare α), iar p_v presiunea vaporilor saturați ai substanței evaporate. Ținînd seama de faptul că $M = mN$, din 1.3.1 se obține

$$w = 0{,}0583\ \alpha_v p_{v\,(\text{torr})} \sqrt{\frac{M}{T}}, \quad \text{g/cm}^2 \cdot \text{s}. \tag{1.3.2}$$

Pentru suprafețele considerate curate se ia $\alpha_v = 1$.

Viteza de evaporare poate fi exprimată și prin numărul de molecule care se evaporă (desoarbe) în unitatea de timp de pe unitatea de suprafață (v. 1.2.19),

$$N_{ev} = 3{,}513 \cdot 10^{22} p_v \sqrt{\frac{1}{MT}}, \quad \text{molecule/cm}^2 \cdot \text{s}; \tag{1.3.3}$$

(s-a considerat $\alpha_v = 1$).

De obicei se consideră că evaporarea are loc la o temperatură pentru care se obține o presiune de 10^{-2} torr, considerată ca presiune a vaporilor saturați. Înlocuind această valoare a presiunii în relația 1.3.2., viteza de evaporare w se poate exprima prin următoarea formulă aproximativă

$$w \simeq 6 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{M}{T}}. \tag{1.3.4}$$

Din formulele 1.3.2 și 1.3.4 se observă că viteza de evaporare depinde de natura substanței, precum și de temperatura T la care are loc evaporarea.

Valoarea vitezei de evaporare dată de relația 1.3.2 rămîne constantă în absența echilibrului dintre procesul de condensare și cel de evaporare (cînd se evaporă mai multă substanță decît se condensează, cazul real).

După cum s-a menționat în paragraful 1.1, dacă în calea fasciculului atomomolecular al substanței evaporate se plasează un suport, are loc procesul de condensare, adică tranziția de la faza gazoasă la faza solidă (sau lichidă). Gradul de condensare și proprietățile fizico-chimice ale condensatului depind, în cea mai mare măsură, de natura substanței evaporate, precum și de condițiile în care are loc procesul evaporare-condensare.

În foarte multe lucrări procesul de condensare și formare a straturilor subțiri este explicat din punctul de vedre al teoriei adsorbției, elaborată de Frenkel [23] și dezvoltată ulterior de alți cercetători [9, 11, 13, 111 ÷ 118] prin introducerea unor considerente suplimentare.

Teoria lui Frenkel asupra procesului de formare a straturilor subțiri are la bază următoarele ipoteze:

a) Atomii substanței evaporate, lovindu-se de suprafața condensatorului (suportului), se mențin pe această suprafață pe o durată t_s dată de relația (v. 1.2.21)

$$t_s = \tau e^{E_d/RT}, \tag{1.3.5}$$

unde E_d este energia de desorbție (în kcal/mol). În acest interval de timp atomii adsorbiți se mișcă continuu pe suport, analog unui *strat gazos bidimensional* (așanumita *migrație a atomilor*), apoi din nou pot să se evapore (desorbi) de pe suprafața suportului.

b) În mișcarea lor pe suprafața suportului, atomii adsorbiți se întîlnesc cu alți atomi adsorbiți și pot forma *dubleți* (centre de mare stabilitate formate din doi atomi adsorbiți) sau *tripleți* (v. cap. 5).

c) Cînd fasciculul atomic (molecular) incident are o mare densitate, el reține și întoarce înapoi pe suport particulele care s-au evaporat de pe suprafața fierbinte a acestuia, și împreună cu ele, formează pe suport *nuclee de condensare*, reținînd atomii care sosesc ulterior pe suprafața condensatorului.

Scanned with OKEN Scanner

d) Cu cît e mai mare temperatura suportului și cu cît e mai mică temperatura de fierbere a substanței evaporate cu atît este mai probabilă evaporarea secundară a atomilor adsorbiți. Acest fapt reiese imediat din expresia *vitezei de desorbție* (v. 1.2.23)

$$w_d = Ce^{-E_d/RT}, \qquad 1.3.6$$

unde C este o constantă care depinde de numărul de atomi adsorbiți (v. formula 1.2.23).

Pentru fiecare substanță există o *temperatură critică* (pentru suport) deasupra căreia nu mai are loc condensarea, întrucît toți atomii adsorbiți sînt reflectați înapoi de suprafața fierbinte a suportului.

Knudsen și Wood [119, 120] au considerat că temperatura critică depinde numai de natura substanței evaporate. Cercetările ulterioare au arătat însă că temperatura critică pentru fiecare substanță, depinde în mod esențial și de natura suportului, de gradul de curățenie al acestuia [6], de intensitatea (densitatea) fasciculului atomic (molecular) care cade pe suport etc. [1, 5, 6]. Dealtfel, însuși Frenkel [23] consideră că temperatura critică crește cu creșterea densității fasciculului incident, adică odată cu mărirea vitezei de evaporare a substanței.

Analog, Frenkel [23] introduce și noțiunea de *densitate critică a fasciculului atomic*, pentru o temperatură dată $T < T_c$ a suportului,

$$\nu_c = Ae^{-\frac{U_1}{k_B T}}, \qquad 1.3.7$$

unde U_1 este energia de legătură a atomului adsorbit (numit uneori *adatom*), cu un atom din fasciculul incident, cu care formează un dublet-*centru de condensare; A* este o constantă care depinde de natura substanței și de acțiunea de captură a atomului substanței considerate. Densitatea critică a fasciculului atomic pentru o temperatură $T < T_c$ este acea densitate a fasciculului considerat, sub valoarea căreia nu mai poate avea loc condensarea. Relația 1.3.7. este valabilă în ipoteza că între fasciculul de particule incidente și particulele desorbite se stabilește un echilibru staționar și că la temperatura T, mai mică decît temperatura critică T_c, pe suprafața suportului pot lua naștere dubleți care vor constitui centre de condensare. În modelul lui Frenkel se consideră tranziția vapori→fază solidă, dar în cazul suprafețelor puternic încălzite pot avea loc tranziția vapori→fază amorfă→ →fază solidă sau tranziția vapori→fază lichidă (amorfă)→fază solidă [113].

Migrația atomilor (metalici) pe suprafața suportului, precum și dependența densității critice a fasciculului atomic de temperatura suportului a fost confirmată experimental în multe cazuri [112, 121]. Totuși relațiile 1.3.5—1.3.7 trebuie luate în considerare numai cu precauțiile necesare, impuse de complexitatea fenomenelor care au loc în procesul de condensare, față de ipotezele simplificatoare introduse. De asemenea, valorile temperaturilor critice introduse de diferiți cercetători trebuie privite cu suficientă prudență, sau numai cu precizări legate de condițiile în care aceste temperaturi critice au fost determinate. Astfel, Knudsen [119] stabilește o serie de temperaturi critice pentru diferite metale, ale căror valori sînt redate în tabelul 1.3. Este greu însă de presupus că valorile atribuite sînt aceleași în orice condiții de vid, de densitate de fascicul, sau de curățenie a suportului. Din tabel reiese că zincul (sau cadmiul etc.), nu se pot depune la temperaturi mai mari de —78°C; este suficientă însă o ușoară „murdărire" a suportului (cu atomii substanței respective sau ai altui material), pentru ca să se obțină un strat subțire de zinc (cadmiu etc.) chiar la temperaturi de 100—150°C [6].

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.3

Temperaturile critice și temperaturile de fierbere ale cîtorva substanțe

Substanța	Temperatura critică a condensatorului °C		Temperatura de fierbere pentru 760 mm Hg °C
Mercur	−130	−140	357
Zinc	−183	− 78	910
Cadmiu	−183	− 78	767
Magneziu	−183	− 78	1100
Cupru	350	575	2650
Argint	peste	575	2180

Datorită marii mobilități a atomilor pe suportul condensor, aceștia pot părăsi suprafața pe care au căzut, mai ales dacă suportul este încălzit la temperaturi ridicate. Dacă θ este numărul de atomi rămași pe suport, iar N numărul total de atomi care lovesc suportul, atunci gradul de condensare al peliculei este dat de raportul

$$k = \frac{\theta}{N},$$

care poartă numele de *coeficient de condensare*. Acest coeficient este egal cu unitatea, pentru condensarea unui metal pe același metal, este mai mic decît unitatea pentru peliculele foarte subțiri și crește cu creșterea grosimii stratului și cu scăderea temperaturii suportului.

Distribuția condensatului pe suportul receptor depinde, excluzînd folosirea măștilor, de forma suportului și evaporatorului, de distanța evaporator-suport, de natura suportului, de temperatura critică a substanței, de presiunea în incinta de evaporare etc.

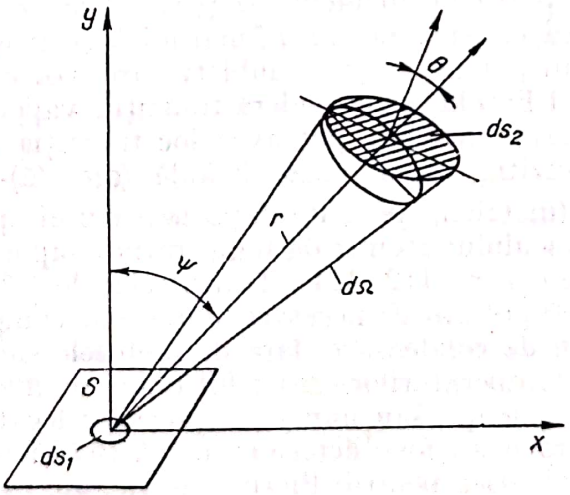


Fig. 1.31

Presupunînd un evaporator punctiform (fig. 1.31) cu simetrie sferică, o presiune suficient de redusă (pentru a avea fascicul molecular) și un fascicul cu o densitate nu prea mare (spre a neglija numărul de ciocniri dintre moleculele substanței evaporate), se pot aplica legile lui Lambert cunoscute din optica geometrică [122].

Scanned with OKEN Scanner

Din optică se știe că intensitatea luminoasă medie a unui izvor sferic punctiform, pentru unitatea de unghi solid, este determinată de relația

$$I_0 = \frac{F}{4\pi}, \qquad 1.3.8$$

unde F este fluxul total emis de izvor în toate direcțiile [7]. Analog, în cazul unui izvor punctiform din care se evaporă substanță în toate direcțiile cu viteza constantă w[g/s], cantitatea de substanță care trece printr-un unghi solid $d\Omega$ în orice direcție, în unitatea de timp este dată de relația

$$dm = \frac{w}{4\pi} d\Omega. \qquad 1.3.9$$

Se consideră că, după evaporare, materialul se condensează pe o suprafață elementară dS_2 a cărei normală formează unghiul θ cu direcția (medie) a fasciculului. Întrucît unghiul solid este dat de relația cunoscută

$$d\Omega = \frac{dS_2}{r^2} \cos\theta, \qquad 1.3.10$$

rezultă că

$$dm = \frac{w}{4\pi} \frac{\cos\theta}{r^2} dS_2. \qquad 1.3.11$$

Dacă ν[g/cm^3] este densitatea substanței condensate, atunci grosimea stratului în unitatea de timp, adică d[cm/s], se poate găsi din relația

$$d = \frac{dw}{\nu\, dS_2}, \qquad 1.3.12$$

sau

$$d = \frac{w}{4\pi} \frac{\cos\theta}{r^2}. \qquad 1.3.13$$

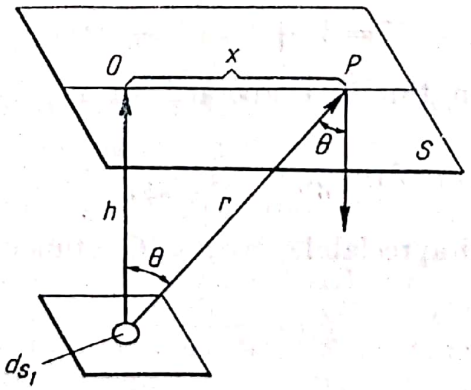


Fig. 1.32

Dacă se consideră evaporarea dintr-un izvor punctiform dS_1 și condensarea pe o suprafață receptoare plană S (fig. 1.32), atunci grosimea stratului condensat în punctul P va fi

$$d = \frac{w}{4\pi} \frac{\cos\theta}{r^2} = \frac{w}{4\pi} \frac{h}{r^3} = \frac{wh}{4\pi\nu(h^2 + x^2)^{3/2}}. \qquad 1.3.14$$

[7] În cazul unui izvor plan care emite numai în direcțiile situate deasupra planului respectiv relația 1.3.8 se scrie

$$I_0 = F/\pi. \qquad 1.3.8'$$

Scanned with OKEN Scanner

Grosimea stratului în punctul 0 ($x = 0$) este dată de relaţia (v. 1.3.14)

$$d_0 = \frac{wh}{4\pi\nu} \cdot \frac{1}{h^3} = \frac{w}{4\pi} \cdot \frac{1}{h^2}. \qquad 1.3.15$$

Este necesar să se ţină seama că stratul subţire care se formează pe suport poate juca rolul unei mici pompe suplimentare care poate duce la micşorarea presiunii gazelor reziduale din incinta de lucru.

Într-adevăr, dacă G este cantitatea de gaz care apare în sistem pe seama scurgerilor şi a gazării pieselor din incintă, iar V este viteza efectivă de pompare a pompei, atunci, înainte de evaporare, presiunea reziduală p în volumul de lucru va fi dată de raportul

$$p = \frac{G}{V}. \qquad 1.3.16$$

Cînd începe încălzirea pentru degazarea instalaţiei şi evaporarea materialului, apare o cantitate suplimentară de gaze g, iar o parte din aceste gaze ajung la suport interacţionînd cu stratul, formînd incluziuni gazoase. Dacă ν este coeficientul care caracterizează acea parte a moleculelor care rămîn în probă, atunci cantitatea $(1 - \nu)\, g$ se va răspîndi în volumul de lucru, deci cantitatea totală de gaz care apare în incintă va fi

$$Q = G + (1 - \nu)\, g. \qquad 1.3.17$$

Stratul condensat de suprafaţă S joacă astfel rolul de pompă suplimentară (gheter) cu viteza de pompare

$$v = Sk\nu, \qquad 1.3.18$$

unde k este viteza de pompare (absorbţie) a unităţii de suprafaţă a stratului.

Viteza totală de pompare a gazelor din incintă va fi atunci

$$W = V + v = V + sk\nu, \qquad 1.3.19$$

iar presiunea reziduală în timpul evaporării va fi

$$p = \frac{Q}{W} = \frac{G + g(1 - \nu)}{V + kS\nu}. \qquad 1.3.20$$

Dacă S, ν şi k au valori apreciabile, iar $g \ll G$, atunci

$$p = \frac{G}{V + Sk\nu} \qquad 1.3.21$$

şi presiunea în incintă va scădea. În cazul cînd ν, k şi S au valori mici, în procesul evaporării se observă o creştere a presiunii

$$p = \frac{G + g(1 - \nu)}{V}, \qquad 1.3.22$$

adică stratul nu mai lucrează ca o pompă suplimentară. Oricum se impune ca presiunea gazelor reziduale în timpul evaporării să fie cît mai mică, pentru a preîntîmpina impurificarea probelor. În cazul straturilor care au un coeficient de absorbţie (şi adsorbţie) ridicat se impune luarea unor măsuri speciale. În acest scop, pe pereţii răciţi ai incintei se depune un strat din materialul care trebuie evaporat,

Scanned with OKEN Scanner

astfel încît, în timpul depunerii stratului propriu-zis (pe suport), gazele reziduale chimic active să fie absorbite (adsorbite) de stratul auxiliar depus în prealabil pe pereți și pe alte detalii (piese) ale incintei.

1.3.2. *Obținerea straturilor subțiri ale substanțelor compuse*

După cum s-a arătat, evaporarea în vid a substanțelor compuse (în general substanțe binare, mai rar ternare sau de compoziție mai complexă) este un proces complex, întrucît compoziția stratului subțire obținut poate diferi — uneori destul de mult — de compoziția materialului inițial. Este evident că, în cazul aliajelor sau compușilor care nu se disociază în domeniul temperaturilor de evaporare, iar elementele componente au viteze de evaporare apropiate, se pot obține straturi subțiri a căror compoziție este foarte apropiată de compoziția substanței inițiale. În acest caz temperatura suportului nu are rol esențial asupra compoziției stratului. Această temperatură însă trebuie să fie suficient de ridicată, pentru ca suprafața fierbinte a suportului să reflecte înapoi toate impuritățile ușor volatile care ar putea intra în strat [1,4,6].

Dacă aliajul (compusul) constă din componente cu o oarecare diferență între temperaturile lor de evaporare (sau între presiunile de vapori la o temperatură dată), atunci se recomandă condensarea stratului pe un suport încălzit la o temperatură suficient de ridicată; în același timp, se impune și ridicarea temperaturii de evaporare a materialului inițial.

Pentru obținerea straturilor subțiri din aliaje (compuși) constituite din elemente a căror viteze de evaporare diferă mult între ele se pot aplica mai multe metode ca: evaporarea din surse separate (metoda Vekșinski), metoda evaporărilor succesive, *metoda evaporării instantanee*, metoda evaporării compusului la temperaturi ridicate ale suportului și evaporatorului (metoda celor trei temperaturi) [5, 6, 123—125].

În cazul metodei celor trei temperaturi [125], se presupune evaporarea din evaporatoare separate (Vekșinski) a componentelor A și B care formează pe suprafața încălzită a suportului compusul binar AB. Se mai presupune că o componentă, de exemplu A, este mult mai volatilă decît componenta B și, în plus, că, pentru temperatura de încălzire prealabilă a suportului egală cu T_A, componenta A este reflectată complet de suprafața fierbinte a suportului. Componenta B este reflectată înapoi de suport atunci cînd temperatura acestuia atinge temperatura T_B. Evident că $T_A < T_B$. Dacă temperatura suportului, T_s, este mult mai mică decît T_A, pe suport se vor condensa atît compusul AB, cît și o oarecare cantitate din elementele A și B care nu au reacționat între ele [5, 6, 125]. Dacă $T_s \geqslant T_A$, pe suprafața suportului se vor condensa compusul AB și componenta B. Pentru $T_s \geqslant T_B$ va avea loc reflectarea înapoi, de pe suport, nu numai a componentei A, ci și a componentei B, astfel încît pe suport se va depune doar produsul AB. Rezultă că pentru temperaturi ale suportului

$$T_s > T_B > T_A \qquad 1.3.23$$

pot fi obținute straturi subțiri cu o compoziție apropiată de cea stoechiometrică, sau apropiată de cea a compusului inițial.

Considerațiile de mai sus pot fi ușor înțelese din analiza figurii 1.33 în care este reprezentată schematic variația fluxului de condensare — deci și compoziția probei obținute — în funcție de temperatura suportului, pentru un flux incident de molecule AB + A + B de valoare constantă [125].

Scanned with OKEN Scanner

Aceste considerații sînt valabile și în cazul evaporării dintr-un singur evaporator a *substanțelor binar* AB care se disociază în domeniul temperaturilor de evaporare, dînd naștere componentelor A și B.

O mare importanță pentru obținerea straturilor subțiri de compuși (binari) o prezintă cunoașterea dependenței presiunilor de vapori ale componentelor în funcție de temperatură (temperatura suportului). Dacă una din componente, de exemplu

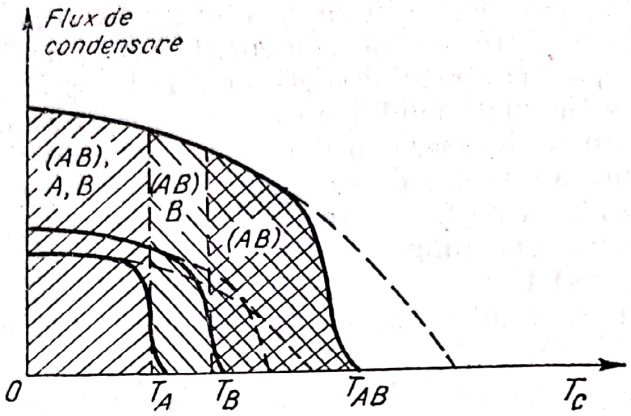


Fig. 1.33

componenta A, este mult mai volatilă și în cantitate mai mare decît B, se poate considera amestecul de vapori A + B ca o „soluție" diluată, în care A este solventul iar B substanța dizolvată. În acest caz se pot aplica *legile lui Raoult* pentru soluțiile diluate, cunoscute din chimie [126]:

$$\frac{p_A - p}{p_A} = x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}, \qquad 1.3.24$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = 1 - x_B = \frac{p}{p_A}. \qquad 1.3.25$$

În aceste formule p_A este presiunea de vapori a solventului pur, p presiunea de vapori a soluției, x_A și x_B fracțiile molare a dizolvantului și, respectiv, a substanței dizolvate, n_A și n_B numărul de moli de dizolvant și, respectiv, de dizolvat. Legea 1.3.24 exprimă faptul că scăderea presiunii de vapori a soluției față de presiunea de vapori p_A a dizolvantului este direct proporțională cu fracția molară a substanței dizolvate x_B. Astfel, după legea lui Raoult, presiunea de vapori a soluției este mai mică decît a solventului pur cu o valoare proporțională cu concentrația substanței dizolvate. Dacă presiunea de vapori a componentelor A și B ale compusului AB respectă legea lui Raoult, atunci scăderea presiunii de vapori a componentei A trebuie să se supună relației 1.3.24.

Scriind expresia vitezei de evaporare w pentru componentele A și B la aceeași temperatură, rezultă (din 1.2.19)

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{p_A}{p_B}\sqrt{\frac{M_A}{M_B}}, \qquad 1.3.26$$

sau (v. 1.3.3)

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{p_A}{p_B}\sqrt{\frac{M_B}{M_A}}. \qquad 1.3.27$$

Scanned with OKEN Scanner

Luînd în considerare relația 1.3.25, pentru fiecare componentă se pot afla p_A și respectiv p_B și, prin înlocuire în 1.3.26, se obține

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{n_B}{n_A} \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}, \qquad 1.3.28$$

unde p_1 și, respectiv p_2 reprezintă presiunea de vapori a soluției în cazul cînd A se consideră solvent și respectiv cînd componenta B este considerată solvent.

Introducînd concentrațiile C_A și respectiv C_B ale componentelor, definite prin

$$C_A = \frac{n_A}{M_t}, \quad C_B = \frac{n_B}{M_t}, \qquad 1.3.29$$

unde M_t este masa totală a componentelor în soluție, relația 1.3.28 devine

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{C_B}{C_A} \cdot \frac{p_1}{p_2} \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}. \qquad 1.3.30$$

Evaporarea simultană a componentelor din cîteva evaporatoare separate este intens folosită la obținerea compușilor (aliajelor) din componente ale căror presiuni de vapori diferă mult între ele [9, 127]. Alteori se folosește metoda evaporărilor succesive (multipeliculară), metodă utilizată de Holland la obținerea straturilor subțiri de alamă prin depunerea succesivă a straturilor din zinc și cupru [11].

Metoda evaporării instantanee (Flash evaporation) a fost de asemenea utilizată la obținerea peliculelor cu compoziție apropiată de cea a compusului inițial [128—130]. În figura 1.34 este redată schema unei variante de evaporare instantanee. Cu ajutorul unei mici roți dințate (4), sau al unui vibrator de tip electromagnetic, se pune în vibrație rezervorul 3 care conține substanța de evaporat, sub formă de pulbere sau de grăunțe fine. Sub acțiunea vibrațiilor, cantități mici de

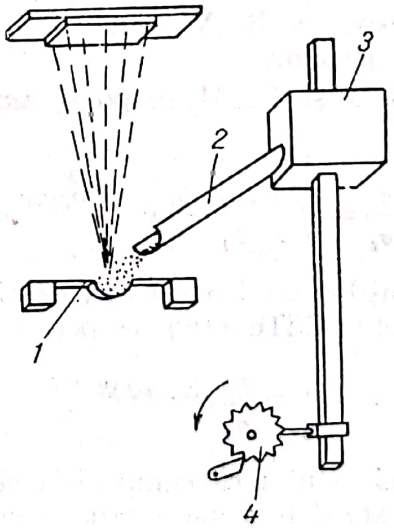


Fig. 1.34

material sînt canalizate prin canalul 2 după care cad în evaporatorul 1 (de W, Ta, Mo etc.) puternic încălzit pentru ca evaporarea să aibă loc instantaneu, fără a se produce o disociere prea intensă a compusului inițial. Uneori această metodă este folosită pentru obținerea *straturilor subțiri monocristaline* metalice sau semiconductoare.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru descrierea procesului de creștere a straturilor subțiri de compuși semiconductori care se disociază ușor în domeniul temperaturilor de evaporare (cazul compușilor $A^{II}B^{VI}$ sau $A^{III}B^{V}$), în lucrarea [131] se propune folosirea modelului unui amestec de două faze (un strat gazos în două dimensiuni) care interacționează între ele pe suprafața fierbinte a suportului. Pornind de la expresiile concentrațiilor atomilor adsorbiți ai celor două componente, expresii introduse de [132],

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_0 k_1 p_1}{1 + k_1 p_1 + k_2 p_2}, \qquad 1.3.31$$

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_0 k_2 p_2}{1 + k_1 p_1 + k_2 p_2}, \qquad 1.3.32$$

autorii [131] au găsit viteza de creștere a stratului subțire pentru diferite situații determinate de proprietățile fizice ale componentelor. În formulele 1.3.31 și 1.3.32 σ_0 este numărul de atomi necesari pentru umplerea unității de suprafață, iar p_1 și p_2 presiunile componentelor în fluxul atomo-molecular incident pe suport; constantele k_1 și k_2 sînt definite de relația

$$k_{1,2} = \frac{N t_{1,2}}{\sigma_0 \sqrt{2\pi M_{1,2} R T_{1,2}}} \qquad 1.3.33$$

unde

$$t_{1,2} = e^{\frac{Q_{1,2}}{RT}} \qquad 1.3.34$$

este timpul de adsorbție (v. formula 1.2.21) introdus de Frenkel [23]. În expresiile 1.3.33 și 1.3.34, T_1 și T_2 sînt temperaturile vaporilor componentelor A și respectiv B, M_1 și M_2 masele atomice respective ale componentelor, Q_1 și Q_2 energiile de adsorbție ale atomilor A respectiv B, N numărul lui Avogadro, T temperatura suportului, iar R constanta gazelor.

Cu ajutorul relațiilor 1.3.33 și 1.3.34 se poate scrie raportul concentrațiilor atomilor adsorbiți pe suport

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \sqrt{\frac{M_2 T_2}{M_1 T_1}} \cdot \frac{p_1}{p_2} e^{(Q_1 - Q_2)/RT}. \qquad 1.3.35$$

Pentru majoritatea compușilor semiconductori de tipul $A^{II}B^{VI}$ (cum sînt ZnO, ZnS, CdS, CdSe, ZnSe, ZnTe, CdTe etc.) se poate aproxima că

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \approx \frac{p_1}{p_2} e^{(Q_1 - Q_2)/RT}. \qquad 1.3.36$$

Din relațiile 1.3.31—1.3.35 rezultă că compoziția stratului gazos bidimensional de la suprafața suportului este determinată atît de energiile de adsorbție ale fiecărui component, cît și de compoziția fasciculului incident, precum și de temperatura suportului. Din relația 1.3.35 rezultă că pentru compușii semiconductori compoziția gazului bidimensional va corespunde celei stoechiometrice, dacă este îndeplinită condiția [131]

$$\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{M_1 T_1}{M_2 T_2}} e^{(Q_1 - Q_2)/RT}. \qquad 1.3.37$$

Scanned with OKEN Scanner

Alte concluzii ale lucrării [131] obținute pe baza interpretării relațiilor precedente sînt următoarele:

— Cu creșterea temperaturii suportului, termenul exponențial din 1.3.37 tinde spre unitate, iar concentrațiile σ_1 și σ_2 devin egale, deci pentru $p_1 = p_2$ compoziția gazului bidimensional se apropie de cea stoechiometrică.

— Variațiile locale ale energiei de adsorbție a vaporilor, de-a lungul suportului, pot conduce la variații însemnate ale compoziției stratului gazos bidimensional și, ca atare, la o compoziție neuniformă a stratului obținut.

Viteza de creștere a stratului subțire w este determinată de viteza reacției de sinteză a compusului la suprafața suportului. Pentru reacția bimoleculară această viteză se scrie sub forma [131]

$$w = k\sigma_1\sigma_2, \tag{1.3.38}$$

în care

$$k = k_0 e^{-Q/RT}. \tag{1.3.39}$$

În expresia 1.3.39, Q este energia de activare pentru reacția de sinteză, iar k_0 o constantă care depinde de numărul moleculelor adsorbite, de timpul de desorbție t_s, precum și de coeficientul de acoperire a suprafeței, θ (v. formulele 1.2.20 și 1.2.22). Ținînd seama de 1.3.39, relația 1.3.38 se scrie

$$w = k_0\sigma_1\sigma_2 e^{-Q/RT} \tag{1.3.40}$$

Dealtfel, abstracție făcînd de unele constante, formula 1.3.40 este similară cu relația 1.2.22 care exprimă viteza de adsorbție (sau desorbție) a moleculelor pe un suport de temperatură T, sau cu relația 1.2.23 (în cazul fenomenelor de adsorbție-desorbție de gradul doi).

Dacă în relația 1.3.38 se înlocuiesc σ_1 și σ_2 cu expresiile date de 1.3.31 și 1.3.32, se obține

$$w = \frac{p_1 p_2 \sigma_0^2 k k_1 k_2}{(1 + k_1 p_1 + k_2 p_2)^2}; \tag{1.3.41}$$

În cazul $p_1 = p_2 = p_0$ relația 1.3.41 devine

$$w = \frac{k k_1 k_2 p_0^2 \sigma_0^2}{[1 + (k_1 + k_2) p_0]^2}. \tag{1.3.42}$$

Relațiile 1.3.41 și 1.3.42 arată modul în care viteza de creștere a stratului subțire depinde de temperatura T a suportului și de compoziția vaporilor. Pe baza relației 1.3.42 se pot deosebi două regimuri extreme de creștere a substratului [131].

Dacă

$$p_0(k_1 + k_2) \ll 1, \tag{1.3.43}$$

atunci viteza de creștere a stratului va fi proporțională cu pătratul presiunilor vaporilor (considerate egale)

$$w = k k_1 k_2 p_0^2 \sigma_0^2 = C p_0^2. \tag{1.3.44}$$

Acest regim, pentru o temperatură dată a suportului, corespunde presiunilor *mici* ale vaporilor sau vitezelor *mici* de condensare a peliculei. Condiția 1.3.43 va fi îndeplinită într-un interval mai mare de presiuni, dacă se mărește temperatura suportului, căci, în acest caz, conform relațiilor 1.3.31 —1.3.34, constantele k_1 și k_2 se vor micșora. Dacă

$$p_0(k_1 + k_2) \gg 1, \tag{1.3.45}$$

Scanned with OKEN Scanner

adică pentru valori mari ale presiunilor p_0 ale vaporilor, sau pentru temperaturi mici ale substratului, viteza de creștere a peliculei nu va depinde de presiunea vaporilor din fasciculul incident. În acest caz suprafața stratului este complet saturată cu atomi ai componentelor și concentrația lor la suprafață nu variază dacă se mărește presiunea.

Din relația 1.3.41 se poate determina presiunea vaporilor pentru care viteza de creștere a stratului subțire este maximă [4]

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{1 + k_1 p}{1 + k_2 p}. \qquad 1.3.46$$

unde $p = p_1 + p_2$ este presiunea totală a fasciculului de atomi care cad pe suport. În cazul simplu cînd energiile de adsorbție sînt egale, adică $k_1 = k_2$, viteza maximă va fi atinsă cînd $p_1 = p_2$, adică va corespunde compoziției stoechiometrice. Rezultă de aici că pentru temperaturi mai înalte ale suportului, compoziția stoechiometrică se obține modificînd în sensul corespunzător presiunile p_1 și p_2 ale vaporilor în regiunea (deasupra) suportului de condensare. În cazul cînd Q_1 este mai mare decît Q_2, pentru una și aceeași temperatură a suportului, se va lua $p_1 < p_2$ și invers. Aceasta se poate face prin metoda Vekșinski, evaporînd componentele A și B din evaporatoare vecine, la temperaturi de evaporare care să asigure raportul necesar între presiunile parțiale (metoda celor trei temperaturi). Pentru detalii suplimentare a se vedea lucrările [1, 5, 6, 9, 11, 112, 131].

Bibliografie

1. I. SPÎNULESCU, „Automatica și Electronica", *9*, 163 (1965).
2. B. S. DANILIN, *Vacuumnoe manesenie tonkih plenok*, Energhia, Moskva, 1967.
3. L. S. PALATNIK, I. I. PAPIROV, *Epitaxialnîe plenki*, Nauka, Moskva, 1971.
4. I. SPÎNULESCU, *Fizica tranzistorilor și principiile microminiaturizării*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1973.
5. V. V. SLUȚKAIA, *Tonkie plenki v tehnike sverhvîsokih ciastot*, Gosenergizdat, Moskva—Leningrad, 1962.
6. I. SPÎNULESCU, *Teză de doctorat*, Moscova, 1964.
7. H. S. W. MASSEY, E. H. S. BURSHOP, *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, Pergamon Press, Oxford, 1962.
8. G. ECKER, K. G. MÜLLER, *Current Transition Gas-Metal*, vol. *2*, Springer, Bonn, 1961.
9. S. A. VEKȘINISKI, *Novîi metod metallograficeskogo issledovania, splavov*, Gostehizdat, Moskva, 1944.
10. K. V. ȘALIMOVA și al., „Kristallografia", *12*, 653 (1967).
11. L. HOLLAND, *Vacuum deposition of thin films*, Champman and Hall, London, 1956.
12. N. BĂRBULESCU, D. BÎRCĂ-GĂLĂȚEANU, R. TIȚEICA, I. SPÎNULESCU și L. GEORGESCU, *Fizica*, vol. *I*, Editura Didactică și Pedagogică București, 1972.
13. G. LEWIN, *Fundamentals of Vacuum Science and Technology*, McGraw-Hill, New York, 1967.
14. R. M. BARRER, *Diffuzia v tverdîh telah*, Izd. Inost. Lit., Moskva, 1948.
15. B. I. BOLTAKS, *Diffuzia v poluprovodnikah*, Nauka, Moskva, 1961.
16. D. BÎRCĂ-GĂLĂȚEANU și al., *Fizica* vol. 2, ed. II, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1971.
17. S. DEȘMAN, *Naucinîe osnovî vakuumnoi tehniki*, Izd. Inost. Lit. Moskva, 1950.
18. I. GROȘKOVSKI, *Tehnologhia vîsokova vakuuma*, Izd. Inost. Lit., Moskva, 1957.
19. S. METHFESSEL, *Dünne Schichten*, Springer-Verlag, Halle, 1953.

Scanned with OKEN Scanner

20. B. M. W. TRAPNELL, *Chemisorption*, Butterworth Scientific Publications, London, 1955.
21. D. M. YOUNG, A. D. CROWELL, *Physical Adsorption of Gases*, Butterworth Scientific Publications, Washington, 1962.
22. N. BĂRBULESCU, *Fizică moleculară și căldură*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1970.
23. J. Z. FRENKEL, „Physik" *26*, 117, 1924.
24. E. APGAR, *Plasma Physics Summer Institute*, Princeton University, 1962.
25. J. P. HOBSON, *1961 Vacuum Symposium Transactions*, Pergamon, Press, London, 1962, p. 146.
26. H. A. STEINHERZ, *Handbook of High Vacuum Engineering*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1963, p. 203.
27. M. PIRANI, J. YARWOOD, *Principles of Vacuum Engineering*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1961.
28. B. S. DANILIN, *Vakuumnîe nasosî i agregatî*, Gostenergizdat, 1957.
29. M. I. MENȘKOV, „P.T.E.", *4*, 369, (1959).
30. D. J. CRAWLEY și al., *1962 Vacuum Symposium Transactions*, Pergamon Press London, 1961, p. 6.
31. C. H. KRUGER, A. H. SHAPIRO, *1960 Vacuum Symposium Transactions*, Pergamon Press, London, 1961, p. 6.
32. W. Becker, „Vac. Tech.", *7*, 149 (1958).
33. C. E. WILLIAMS, J. W. BEAMS, *1961 Vacuum Symposium Transactions*, Pergamon Press, London, 1962, p. 295.
34. J. de DIOS LOPEZ-GONZALES, F. S. CARPENTER, V. R. DEITZ, „J. Res. Natl. Bur. Std.", *55*, 11 (1955).
35. F. T. TURNER, M. FEINLEIB, *1961 Vacuum Symposium Transactions*, Pergamon Press, London, 1962, p. 300.
36. R. E. CLAUSING, *1961 Vacuum Symposium Transactions*, Pergamon Press, London, 1962, p. 345.
37. A. S. NAZAROV și al., „P.T.E.", *2*, 181 (1966).
38. E. I. MARTINSON, „P.T.E.", *3*, 212 (1960).
39. M. F. FEDOROVA, „J.T.F.", *37*, 156 (1963).
40. B. G. LAZAREV, M. F. FEDOROVA „J.T.F.", *30*, 771 (1961).
41. E. V. KORNELSEN, *1960 Vacuum Symposium Transactions*, Pergamon Press, London, 1961, p. 29.
42. J. P. HOBSON, P. A. REDHEAD, „Can. J. Phys.", *36*, 271 (1958).
43. H. HUBER, M. WARNECKE, „Vide", *74*, 84, (1968).
44. P. A. REDHEAD și al., „Can. J. Phys", *40*, 1814 (1962).
45. C. HAYASHI, *1957 Vacuum Symposium Transactions*, Pergamon Press, London, 1958, p. 13.
46. W. JOST, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Academic Press, New York, 1960.
47. B. J. TODD, „Appl. Phys.", *26*, 1238 (1955)
48. D. ALPERT, „Vide", *97*, 19 (1962).
49. P. CLAUSING, „Physica", *28*, 298 (1962).
50. H. D. HAGSTRUM, „Phys. Rev.", *123*, 758 (1961).
51. G. E. MOORE, „J. Appl. Phys.", *32*, 1241 (1961).
52. S. GARBE, „Vac. Tech." *12*, 201 (1963).
53. V. J. MIMEAULT, R. S. HANSEN, „Vacuum", *13*, 229 (1963).
54. A. SCHRAM, „Vide", *103*, 55 (1963).
55. D. LEE și al., *1961 Vacuum Symposium Transactions*, Pergamon Press, London, 1962, p. 153.
56. R. R. BANNOCK, „Vacuum", *12*, 101 (1962).
57. R. SEAN, R. LIOT, „Vide", *98*, 186 (1962).
58. E. APGAR, G. LEWIN, D. MULLANEY, „Rev. Sci. Instr.", *33*, 985 (1962).
59. P. L. READ, „Vacuum", *13*, 271 (1963).
60. W. BEACHLER, „Vac. Tech.", *II*, 33 (1962).
61. G. CARTER, *1962 Vacuum Symposium Transactions*, Pergamon Press, London, 1963, p. 351.

Scanned with OKEN Scanner

62. A. E. BARRINGTON, A. B. FRANCIS, „Vide", *104*, 189 (1963).
63. J. E. KELLY, T. A. VANDERSLICE, „Vacuum", *11*, 205 (1961).
64. E. S. BOROVIK și al. „J.T.F.", *5*, 506 (1960)
65. D. A. DEGRAS, *Proc. Second. European Symp. Vacuum*, 1963, p. 95.
66. G. M. MONK și al., *1961 Vacuum Symposium Transactions*, Pergamon Press, London, 1962, p. 531.
67. J. H. LECK, *Pressure Measurements in Vacuum Systems*, Chapman and Hall, London, 1964.
68. A. T. HAWARD, „J. Sci. Instr.", *39*, 367 (1962).
69. J. C. SIMONS jr., *1963 Vacuum Symposium Transactions*, Pergamon Press, London, 1964, p. 246.
70. H. W. DARWIN, „Adv. Vac. Sci. and Tech.", *I*, 274 (1960).
71. E. A. PENCIKO și al. „P.T.E.", *1*, 56, (1964).
72. H. J. SCHUTZE, F. STOK, „Vakuumtechnik", *1*, 16 (1962).
73. P. A. REDHEAD, „Rev. Sci. Instr.", *31*, 343 (1960).
74. P. A. REDHEAD și al., „Can. J. Phys.", *40*, 1814 (1962).
75. J. LECK, *Izmerenie davlenia v vakuumnîh sistemah*, Mir, Moskva, 1966.
76. D. R. DENISON și al., *1963 Vacuum Symposium Transactions*, Pergamon Press, London, 1964, p. 218.
77. G. CARTER, J. H. LECK, „Brit. J. Appl. Phys.", *10*, 364 (1959).
78. A. I. AKIȘIN, „P.T.E", *2*, 411 (1959).
79. L. P. HAVKIN, „P.T.E.", *5*, 640 (1960).
80. W. GAEDE, „Z. Tech. Phys.", *15*, 664 (1934).
81. J. M. LAFFERTY, „J. Appl. Phys.", *32*, 424 (1961).
82. W. K. HUBER, „Vacuum", *13*, 399 (1963).
83. P. A. REDHEAD, „Can. J. Phys.", *37*, 1260 (1959).
84. A. KLOPFER, W. SCHMIDT, „Vacuum", *10*, 363 (1960).
85. A. KLOPFER, *1961 Vacuum Symposium Transactions*, Pergamon Press, London, 1962, p. 439.
86. I. SPÎNULESCU, *Măsurări electrice și electronice*, vol. *I* și *II*, Universitatea București, 1971, 1972.
87. N. R. DALY, „Rev. Sci. Instr.", *31*, 264 (1960).
88. E. APGAR, „Vacuum", *11*, 288 (1961).
89. J. P. HOBSON, „Can. J. Phys.", *37*, 300 (1959).
90. S. L. MARSHALL (sub red.), *Microelectronic Technology*, Boston Technical Publishers, 1967.
91. W. MILLERAN, P. S. REINATZ, *Performance of a Six-Inch Triode P.I.G. Pump Compared to a „Perfect Pump"*, 9NVST, 1962.
92. L. HOLLAND (sub red.), *Thin Film Microelectronics*, Chapman and Hall, London, 1965.
93. W. C. CALDWELL, „J. Appl. Phys.", *12*, 779 (1941).
94. O. HAASE, „Z. Naturforsch",. *11 a*, 862 (1956).
95. L. O. OLSEN și al., „J. Appl. Phys.", *16*, 425 (1945).
96. F. JOLIOT-CURIE, *Izbranîe trudî*, Izd. A.N. S.S.S.R., Moskva, 1957.
97. G. SIDDAL, „Proc. Inst. Electronics", *3*, 34 (1958).
98. H. M. SMITH, A. F. TURNER, „Appl. Opt.", *4*, 147, 1965.
99. P. D. ZAVITSANOS, W. E. SAUER, „J. Electrochem. Soc.", *115*, 109 (1968).
100. N. P. BOGORODIȚKI, V. V. PASÎNKOV, *Materiale folosite în radiotehnică* (trad. din l. rusă), Editura Tehnică, București, 1963.
101. W. C. LEVENGOOD, T. S. VONG, „J. Appl. Phys.", *31*, 1416 (1960).
102. L. HOLLAND, *The Properties of Glass Surface*, John Wiley & Sons, New York, 1964.
103. D. J. GAFFEE, în *Thin Film Microelectronics* (sub red. L. HOLLAND), Chapman and Hall, London, 1965, p. 252.
104. A. I. BEREJNOI, *Svetociuvstvitelnîe stekla i steklo-kristalliceskie materialî tipa „pirokeran"*, V.I.N.I.T.I., 1960.
105. V. RONCHI, „J. Phys. et Radium", *17*, 207 (1956).
106. W. E. SPEAR, „J. Sc. Instrum.", *32*, 34 (1955).

Scanned with OKEN Scanner

107. A. I. FRIMER, „Zavodskaia laboratoria", *6*, 686 (1954).
108. P. PRUNGE și al., „J. Phys. et Radium", *16*, 730 (1955).
109. T. G. MAPLE, în *Microelectronic Technology* (sub red. S. MARSHALL), Boston Technical Publishers, Massachusetts, 1967, p. 57.
110. W. C. NIXON, în *Proceedings of the first microelectronics lecture course* (sub red. G. W. A. DUMMER), United Trade Press, Oxford, 1965, p. 315.
111. A. N. ȘALNIKOV, „J.E.T.F.", *9*, 255 (1939).
112. J. D. COCKCROFT, „Proc. Roy. Soc.", *A119*, 293 (1928).
113. N. N. SEMENOV, „Z. Phys. Chem.", *B7*, 741 (1930).
114. P. BENJAMIN, C. WEAVER, „Proc. Roy. Soc.", *A252*, 418 (1959).
115. O. F. GOODMAN, „Phys. Chem. Sol.", *24*, 1451 (1963).
116. G. ZINSMEISTER, în *Basic Problems in Thin Film Physics* (sub red. R. NIEDERMAYER, H. MAYER), Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1966, p. 33.
117. J. P. HIRTH, „Acta Met.", 7, 755 (1959).
118. D. WALTON, T. N. RHODIN, R. ROLLINS, „J. Chem. Phys.", *38*, 2695 (1963).
119. M. KNUDSEN, „Ann. Phys.", *50*, 472 (1916).
120. R. W. WOOD, „Phil. Mag.", *32*, 364 (1916).
121. J. E. LEWNARD-JONES, „Proc. Phys. Soc.", *49*, 140 (1937).
122. I. C. MOISIL, G. HUȚANU, *Fizică generală*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1968.
123. C. WEAVER, R. M. HILL, „Adv. in Phys.", *8*, 375 (1959).
124. W. HÄNLEIN, K. G. GÜNTHER, *Advances in Vacuum Science and Technology* (Namur). vol. *2*, Pergamon Press, New York, 1960, p. 717.
125. K. G. GÜNTER, în *The Use of Thin Films for Physcal Investigations* (sub red. J. C. ANDERSON), Academic Press, New York, 1966, p. 213.
126. D. NEGOIU, *Tratat de chimie anorganică*, vol. *1*, Editura Tehnică București, 1972, p. 613.
127. R. B. BELSER, „J. Appl. Phys", *31*, 562 (1960).
128. L. HARIS, M. B. SIEGEL, „J. Appl. Phys.", *19*, 739 (1948).
129. W. R. BEAM, T. TAKAHASHI, „Rev. Sci. Instr.", *35*, 1623 (1964)
130. E. K. MÜLLER și al., „J. Electrochem. Soc.", *110*, 969 (1963)
131. K. V. ȘALIMOVA, E. N. VORONKOV, „Jurnal Fizicescki himii", *XLI*, 1822 (1967)
132. I. de BUR, *Dinamiceaskii haracter adsorbții* (trad. din lb. germ.), Izd. Inost. Lit., Moskva, 1962.
133. D. I. KONOZENKO, „U.F.N.", *52*, 561 (1954).
134. I. SPÎNULESCU-CARNARU, *Brevet nr. 47 545*, M.E.I., Moskva, 1964.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 2

Alte metode de obținere a straturilor subțiri policristaline

2.1. Obținerea straturilor subțiri prin pulverizare catodică

2.1.1. *Mecanisme de pulverizare*

Metoda obținerii straturilor subțiri prin pulverizare catodică este actualmente larg folosită, mai ales pentru pregătirea peliculelor dielectrice, oxizilor, depunerea straturilor subțiri din metale greu fuzibile etc. Pentru depunerea straturilor subțiri prin pulverizare catodică se folosește fencmenul de distrugere a catodului prin bombardarea acestuia cu moleculele ionizate ale gazului din incinta de descărcare [1, 2]. Acest efect a fost observat de mulți cercetători cu peste 100 ani în urmă ($\approx$ 1860) cînd, cu ocazia cercetărilor asupra descărcărilor electrice în gaze, pe pereții tuburilor de descărcare s-a observat depunerea unui strat metalic în apropierea electrodului negativ. Deși fenomenul pulverizării este cunoscut de mult timp, astăzi încă nu există o teorie completă care să explice întreaga complexitate a procesului care are loc prin distrugerea catodului într-o descărcare luminescentă. Cu toate acestea în ultimii 10 $\div$ 15 ani cercetările multiple în acest domeniu, legate de obținerea straturilor subțiri prin pulverizare catodică, au permis acumularea și sistematizarea unui vast material experimental și teoretic care a stat la baza explicării mai fundamentate și reproductibile a acestui proces complex [3 $\div$ 9].

Pentru procesul de depunere a straturilor subțiri prin pulverizare catodică o mare importanță o prezintă *spațiul întunecat* al descărcării din apropierea catodului, întrucît în acest spațiu numit *domeniul „căderii catodice"* — ionii pozitivi și electronii ating vitezele lor cele mai mari. Denumirea de „cădere catodică" provine din aceea că aproape toată tensiunea aplicată tubului de descărcare cade pe spațiul întunecat al catodului, așa cum se vede și din figura 2.1, a. În figura 2.1, b, este reprezentată schema unei *descărcări luminescente* cu respectivele regiuni luminoase și întunecate. Este important de menționat faptul că, spațiul întunecat al catodului este foarte stabil față de variația parametrilor descărcării. Astfel, prin apropierea treptată a anodului de catod lungimea coloanei pozitive (și a spațiilor întunecate adiacente) scade pînă la dispariție, dar regiunea întunecată de la catod se menține (lungimea ei poate varia) pînă la dispariția descărcării; invers, apropiind catodul de anod, se observă deplasarea spațiului întunecat catodic odată cu electrodul respectiv, pe seama dispariției treptate a celorlalte regiuni ale descărcării.

Dezvoltarea ipotezelor și teoriilor referitoare la pulverizarea catodică s-a făcut foarte lent datorită complexității fenomenului și greutăților legate de verificările experimentale. O trecere aproape completă în revistă a acestor teorii este făcută în lucrările [3$\div$9].

Primele încercări de interpretare a fenomenului de pulverizare catodică explicau acest fenomen prin încălzirea catodului pînă la evaporarea lui. Această presupunere însă era infirmată de faptul că, în timpul descărcării, temperatura catodului nu era prea mare, iar răcirea artificială a acestuia nu conducea la încetarea pulverizării.

Scanned with OKEN Scanner

Ipoteza electrochimică a pulverizării ca urmare a interacției pur chimice a gazului (molecule ionizante) cu substanța catodului — formînd astfel combinații ușor volatile — nu era nici ea plauzibilă, întrucît fenomenul de pulverizare are loc cu destulă ușurință și în gaze inerte cum sînt argonul, heliul etc.

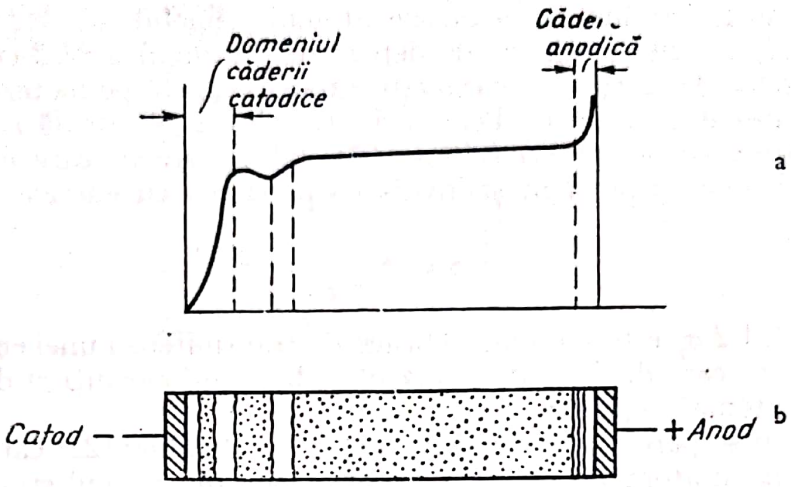


Fig. 2.1

O largă răspîndire a căpătat-o *teoria lui Von Hippel* [10], care explică apariția fenomenului de pulverizare prin *„petele" termice* care se formează pe suprafața catodului în locul de impact al ionilor; ionul pozitiv, prin ciocnire cu suprafața, transmite energia sa unui număr mic de atomi și, ca urmare, are loc o puternică încălzire locală care duce la evaporarea atomilor din acel loc. Datorită însă termoconducției catodului temperatura „petei termice" scade rapid încît temperatura medie a întregii suprafețe nu este prea ridicată. Teoria lui Hippel a explicat multe din legitățile fenomenului de pulverizare (de exemplu, creșterea vitezei de pulverizare cu masa ionului incident), dar unele date experimentale au contrazis această teorie [12].

Mult mai apropiată de natura fenomenelor care au loc în procesul de pulverizare catodică este teoria transmiterii impulsului atomului incident către atomii din regiunea de impact de pe suprafața catodului. Deși această ipoteză a fost verificată și dezvoltată de Wehner [3, 13, 14] prin anii 1955—1956, presupuneri despre mecanismul pulverizării catodice ca urmare a transmiterii impulsului particulelor incidente au fost făcute și mai înainte de alți cercetători [15,16].

Conform *teoriei lui Wehner* ionul incident, izbindu-se de catod, nu aruncă direct atomi din materialul acestuia, ci îi poate aduce în stare de oscilație în jurul poziției de echilibru. Excitația provocată de ionul incident, sau unda de șoc, se răspîndește de-a lungul șirurilor de atomi din rețeaua cristalină după direcțiile de împachetare compactă a atomilor. O parte din energia undei de șoc se poate transmite șirurilor de atomi în direcții care duc spre suprafața catodului. Ca urmare, atomul de la suprafață primește energie de la atomul vecin din șirul cu împachetare compactă și, dacă această energie este mai mare decît energia de legătură, atomul de la suprafață poate părăsi catodul [17 ÷ 20].

Mulți autori [24 ÷ 27] consideră teoriile bazate pe ipoteza lui Wehner ca provenind din teoria defectelor de radiație, care apar în urma bombardării catodului. Dacă energia ionului incident este foarte mare, acesta poate pătrunde în adîncimea straturilor atomice de la suprafață și viteza de pulverizare scade. Evident că numărul *„defectelor de iradiere"* crește cu energia și cu fluxul particulelor incidente.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă E este energia ionului incident, atunci energia maximă E_{max} care poate fi transmisă de ion atomului imobil este dată de formula [14, 21]

$$E_{max} = 4E \frac{m_1 \cdot m_2}{(m_1 + m_2)^2}, \qquad 2.1.1$$

unde m_1 este masa ionului, iar m_2 masa atomului imobil. Cînd E_{max} e mai mare decît energia E_d — numită energie de deplasare — atomul imobil este deplasat din locul său din rețea. O teorie a pulverizării catodice bazată pe ipotezele și măsurările lui Wehner a fost dezvoltată de Pease [21]. Concluzia principală a acestei teorii se referă la valoarea coeficientului (vitezei) de pulverizare S, care este proporțional cu energia E a ionului incident și invers proporțional cu energia de deplasare E_d

$$S = k\sigma_p \frac{E}{E_d}. \qquad 2.1.2$$

În expresia 2.1.2 σ_p este secțiunea eficace de transmitere a unei energii $E_{max} > E_d$, iar k o constantă care depinde de numărul n de atomi ciocniți și de energia medie E primită de atomul deplasat.

Interesantă ni se pare ipoteza mai recentă a lui Bulakov [22] care presupune că, în absența ciocnirii atomului deplasat cu alți atomi din primul strat, însuși atomul deplasat poate părăsi suprafața catodului ca urmare a puternicei sale reflexii de către un atom puternic legat din cel de-al doilea strat atomic. Ideea este apropiată de cea dezvoltată anterior de Henschke [18], care lua în considerare efectul produs de ionul incident în urma reflectării acestuia pe 2—3 atomi ai rețelei cristaline.

Teoria lui Wehner a fost susținută de numeroase fapte și concluzii experimentale, dintre care se pot menționa următoarele:

a) coeficientul de pulverizare S depinde de masa ionilor incidenți și de energia lor;

b) energia atomilor pulverizați depășește cu mult energia atomilor evaporați prin procedeul evaporării termice;

c) coeficientul de pulverizare depinde de unghiul de incidență a ionilor accelerați;

d) în cazul pulverizării monocristalelor se observă tendința pulverizării atomilor de-a lungul direcției de împachetare compactă [14];

e) procesul de pulverizare nu depinde sensibil de temperatura catodului; uneori, odată cu ridicarea temperaturii, se observă scăderea coeficientului de pulverizare;

f) viteza evaporării secundare a ionilor sau a emisiei termoelectronice este mică.

Cu toate acestea noi presupunem că pe lîngă rolul preponderent al transmiterii impulsului, încălzirea locală dirijată (petele termice) a catodului joacă un rol important în procesul de pulverizare catodică. În urma impactului ionului accelerat cu atomii catodului, se poate ca atomul deplasat să se reflecte puternic pe atomii celui de-al doilea strat atomic (Bulakov [22]) și în același timp să primească energie suplimentară pe seama efectului termic local produs de ionul incident (Hippel). Este drept că nu se observă o emisie termoelectronică puternică (acest lucru poate fi explicat prin efecte secundare, de recombinare, prin acțiunea unor cîmpuri electrice contrare etc.) și nici o încălzire puternică a catodului, dar acest ultim fapt poate fi explicat prin termoconducția materialului.

2.1.2. *Tehnica depunerii straturilor subțiri prin pulverizare catodică*

Pentru pulverizarea catodică a diferitelor materiale se folosesc instalații de vid similare celor necesare preparării straturilor subțiri prin evaporare termică, descrise în capitolul precedent. Incinta de lucru (1) trebuie înzestrată însă cu dispozitive

Scanned with OKEN Scanner

suplimentare, specifice fenomenului de pulverizare catodică, cum sînt anodul (4), catodul (2) cu substanța de pulverizat (3), dispozitive de măsurare a presiunii gazelor, dispozitive de introducere a diferitelor gaze sau amestecuri de gaze (fig. 2.2).

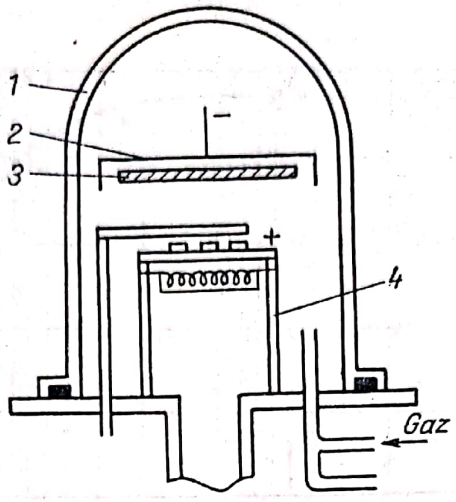


Fig. 2.2

În plus, instalația trebuie înzestrată cu o sursă de înaltă tensiune ($1 \div 10$ kV) pentru amorsarea descărcării în gaze, precum și cu instrumentele de măsurare și control aferente.

Deși pulverizarea catodică are loc la presiuni relativ mari ($10^{-1} \div 10^{-2}$ torr), pentru obținerea unor pelicule cît mai curate se impune realizarea, în prealabil, a unui vid cît mai înaintat ($10^{-6} \div 10^{-7}$ torr) în incinta de lucru. Pompele de difuzie cu ulei trebuie folosite cu mare grijă spre a preîntîmpina pătrunderea vaporilor de ulei în spațiul de descărcare, deoarece, sub acțiunea descărcării, acești vapori se pot polimeriza (sau se pot descompune) dînd naștere la produse secundare, la funingine etc.;

Deși, în urma obținerii vidului înalt, incinta este spălată de cîteva ori cu gaz (inert) de puritate spectrală și se lucrează cu gaze inerte de această puritate, există pericolul impurificării stratului subțire cu gaze active provenite din degazarea prin bombardare ionică a pereților și altor piese ale incintei; aceste gaze, deși există în cantitate redusă, pot influența asupra stratului, ca urmare a creșterii reactivității lor datorită ionizării moleculelor respective în cursul descărcării. Din cele de mai sus rezultă că prin pulverizare catodică se obțin straturi subțiri care conțin o cantitate mai mare de impurități gazoase decît în cazul evaporării termice în vid. Această concluzie a limitat folosirea metodei pulverizării catodice, mai ales în cazul obținerii straturilor semiconductoare care sînt foarte sensibile la impurități.

Foarte eficace sînt sistemele de pompare combinată, cu gheteri care adsorb o parte din gazele active ionizate. Totuși această metodă impune folosirea unor gheteri selectivi pentru a nu avea loc și adsorbția gazelor cu care se lucrează; este adevărat însă că adsorbția (fizică și mai ales chimică) a gazelor inerte (argonul, heliul) este extrem de redusă, dar ea poate crește ca urmare a efectului de ionizare.

S-a arătat că ionii sînt accelerați puternic în regiunea spațiului întunecat al catodului, după care, căzînd pe catod, produc pulverizarea acestuia. Viteza de pulverizare fiind proporțională cu numărul de ioni incidenți, deci cu curentul descărcării, aceasta se va micșora dacă scade presiunea în incintă. Odată cu scăderea presiunii gazului, la o putere dată a sursei de alimentare, va avea loc o micșorare a curentului în descărcare și o creștere a tensiunii de accelerare. Cu toate acestea, creșterea vitezei de pulverizare cu mărirea energiei E a ionului (accelerat la tensiuni mai mari) nu

este o creștere liniară; de aceea se preferă pulverizarea la presiuni mai mari, cînd curentul ionic este mai intens. Nu se poate mări prea mult nici presiunea gazului, deoarece crește probabilitatea întoarcerii atomilor spre catod datorită difuziei acestora în urma ciocnirii lor cu molecule de gaz; apare astfel o scădere aparentă a vitezei

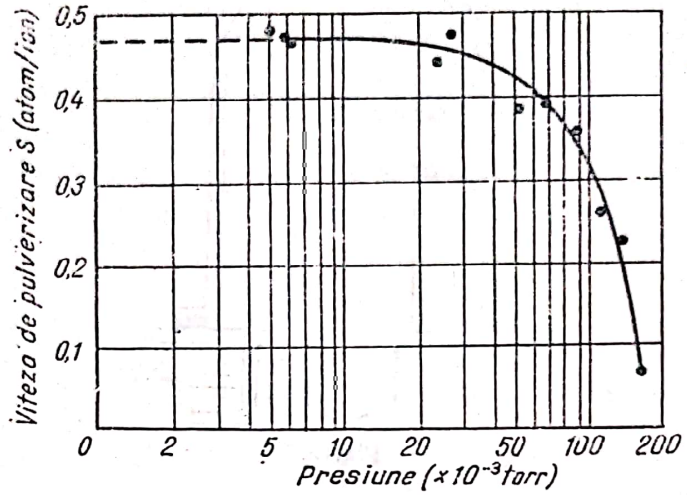


Fig. 2.3

de pulverizare, sau, mai precis, o scădere a vitezei de condensare a peliculei pe suportul condensor. În figura 2.3 este dată, după [29], variația coeficientului de pulverizare în funcție de presiunea gazelor din incintă.

În figura 2.2 este redată schema de principiu a instalației destinată obținerii straturilor subțiri prin pulverizare catodică. Pe anodul metalic, construit de obicei sub forma unui disc de aluminiu, se așază suportul-condensor la o distanță bine determinată față de catodul 2. Catodul este confecționat dintr-o plăcuță, rețea, sau sită, din materialul care urmează a fi pulverizat. Uneori acest material este depus sub formă de pastă sau prin depunerea electrochimică. De obicei polul pozitiv al tensiunii înalte (1 ÷ 20 kV), care se aplică pe anod, este legat la masă.

După cum s-a mai specificat, la început în instalație se face un vid înaintat, după care incinta este bine spălată cu gazul care va fi folosit în descărcare. Presiunea optimă de lucru, după cum reiese și din figura 2.3, este de $(2 \div 7) \cdot 10^{-2}$ torr; pentru această presiune lungimea spațiului întunecat catodic la o energie a ionilor incidenți de 150 eV [29] este de 1 ÷ 3 cm. Evident, lungimea spațiului întunecat, deci și presiunea de lucru, depinde de tensiunea aplicată între anod și catod (1 ÷ 20 kV). Poziția suportului față de catod trebuie aleasă cu grijă, în așa fel încît cele două elemente să se situeze în regiunea spațiului întunecat. S-a constatat că densitatea curentului ionic nu este cea mai mare în cazul cînd suportul este foarte apropiat de catod, așa cum s-ar crede. Maissel [8] arată că potențialul suportului nu trebuie să fie neapărat egal cu cel al anodului; în urma încercărilor experimentale s-a constatat că se poate folosi cu eficiență sporită întreaga densitate a curentului ionic — corespunzător unei presiuni date — dacă distanța catod-suport este cam de două ori mai mare decît spațiul întunecat al catodului.

Cercetări semiempirice efectuate în diferite domenii ale presiunii gazului din incintă, ale tensiunii U care constituie căderea catodică și ale densității curentului de descărcare i, au confirmat cele afirmate mai sus. Astfel, în lucrarea [11] se arată

Scanned with OKEN Scanner

că *rata pulverizării catodice* este invers proporțională cu presiunea p a gazului din incintă și cu distanța d dintre catod și suport

$$Q = k_1 \frac{1}{pd}, \qquad 2.1.3$$

unde k_1 este o constantă de proporționalitate.

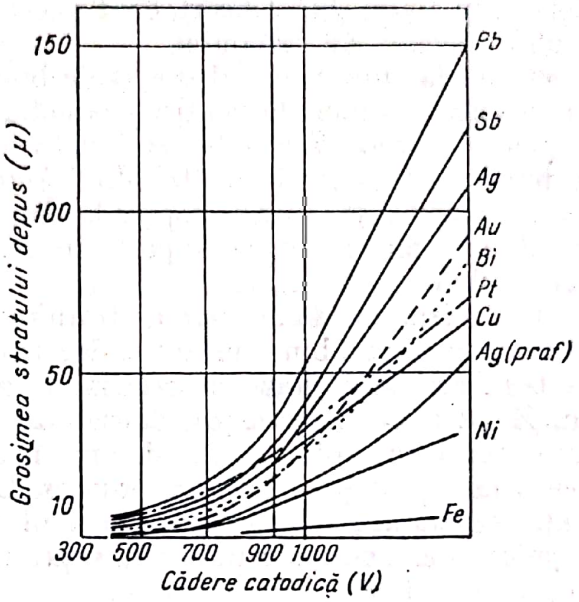


Fig. 2.4

Cantitatea de substanță evaporată în unitatea de timp, adică mărimea Q din relația 2.1.3, este direct proporțională cu căderea catodică U, celelalte condiții ale pulverizării rămînînd constante

$$Q = k_2 \frac{U}{pd}. \qquad 2.1.4$$

Această relație este confirmată pentru măsurările făcute în hidrogen, cum se vede din figura 2.4 [11]. În aceste măsurări curentul în descărcare este destul de mic, atingînd valori de ordinul a 50 μA.

Dacă celelalte condiții ale descărcării sînt constante, se constată o dependență directă a ratei de pulverizare dc densitatea curentului.

$$Q = ki. \qquad 2.1.5$$

Reunind toate cele trei relații precedente se obține pentru Q

$$Q = C_0 \frac{iU}{pd}. \qquad 2.1.6$$

în acord cu constatările experimentale.

2.1.2.1. Obținerea straturilor subțiri metalice și semiconductoare

Tehnica pulverizării catodice este larg folosită pentru obținerea straturilor subțiri de diferite metale, în special greu fuzibile, cum sînt molibdenul, tantalul, wolframul etc. Pentru obținerea unor pelicule metalice sau semiconductoare cu o bună

Scanned with OKEN Scanner

structură cristalină, suportul condensor este încălzit pînă la temperatura adecvată cu ajutorul unor cuptoare speciale. Trebuie să se țină seama însă că temperatura suportului poate să crească apreciabil (uneori cu 200 ÷ 300° C) în timpul formării stratului, sub acțiunea bombardamentului particulelor încărcate pulverizate din catod și a moleculelor de gaz din incintă [14, 30]. Acest lucru apare clar din figura 2.5 în care este arătată variația în timp a temperaturii suportului în funcție de intensitatea curentului descărcării și de tensiunea aplicată în cazul depunerii straturilor subțiri de Ni-Fe, în argon [14]. Uneori, cînd se cere acest lucru, se procedează la răcirea suportului, precum și a catodului.

Adeziunea stratului subțire la suport este deosebit de bună în cazul pulverizării catodice, fapt care a impus această metodă pentru producția de *rezistențe peliculare*, a *condensatoarelor*, a *circuitelor microelectronice pasive, filtrelor optice* etc. (v. cap. 9, 10). Peliculele metalelor cu punct de topire ridicat (Te, Mo, W etc.) au, de obicei, o adeziune mai bună decît cele ale metalelor care se topesc la temperaturi mai joase, ceea ce s-ar explica prin mobilitatea mai mare, pe suport, în momentul condensării, a atomilor metalelor ușor fuzibile.

Indiferent de natura mecanismului de aderare a stratului la suport, este necesar ca acesta din urmă să fie în prealabil bine curățat și degazat prin procedee chimice cunoscute și apoi prin bombardament ionic în camera de descărcare [31—32] sau prin tratament termic. Maissel, în lucrarea [8], descrie un procedeu folosit de el, prin care la început suportul joacă rolul de catod timp de 5 min, după care timp de 1 — 2 min se cuplează la suport și catodul propriu-zis. După aceea suportul se deconectează de la înaltă tensiune și se continuă procesul normal de pulverizare. Se obține astfel o puternică adeziune a straturilor la suportul (metalic) de condensare.

Datorită suprafeței mari a catodului, peliculele obținute prin pulverizare catodică pot avea o mare întindere și o grosime uniformă în toate punctele suprafeței. Deosebit de indicată s-a dovedit această metodă pentru fabricarea elementelor electronice cu aplicații în înaltă frecvență [11], metoda fiind folosită în particular pentru

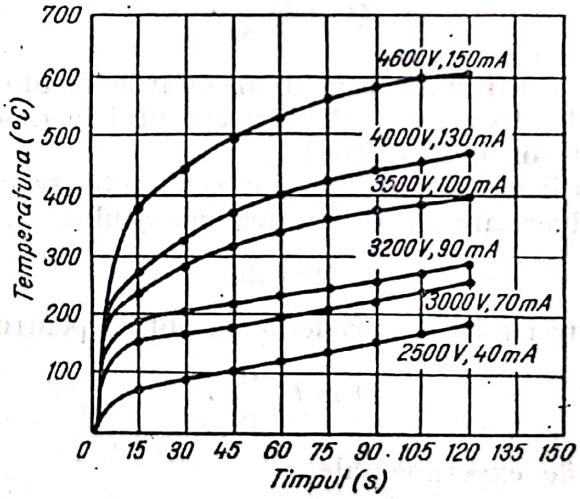


Fig. 2.5

obținerea rezistențelor și condensatoarelor peliculare pe bază de tantal, generînd așa-numita *„tehnologie a tantalului"* [33, 34]. Alte materiale, ca Ni-Cr, Mo, W, Au, Al etc. au fost folosite pentru obținerea rezistențelor sau conductorilor peliculari prin procedeul pulverizării catodice [34 — 37].

Scanned with OKEN Scanner

După cum s-a mai precizat, folosind procedee speciale se pot obține straturi subțiri din materiale semiconductoare, straturi care conțin o cantitate mică de impurități gazoase sau de altă natură; în plus, ele prezintă avantajele specifice metodei pulverizării catodice, cum sînt adeziune puternică la suport, grosime uniformă,

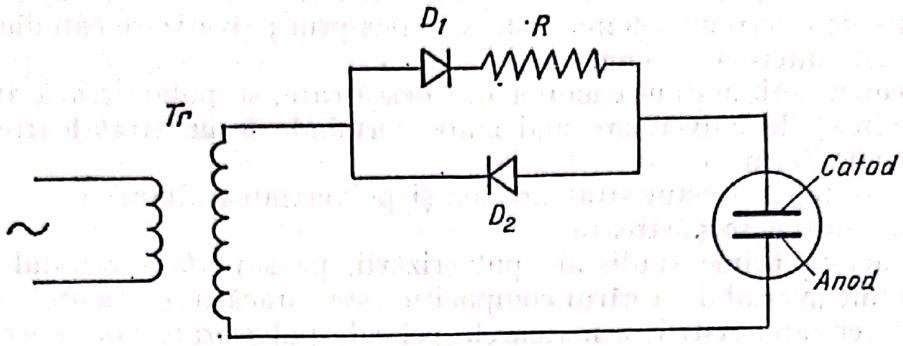


Fig. 2.6

structură cristalină bună etc. Unul din procedeele folosite pentru eliminarea efectului de impurificare a probelor cu gaze active a fost propus de Frerichs în 1962 [39] și constă în aceea că pe lîngă tensiunea continuă ridicată, aplicată între anod și catod, între suport și catod se aplică o tensiune alternativă (*„evaporare la curent alternativ"*). Schema unui asemenea mod de alimentare este redată în figura 2.6. Ca urmare a aplicării tensiunii alternative catodul și suportul vor fi bombardați pe rînd cu ioni în fiecare jumătate de perioadă. Bombardarea suportului în semiperioada cînd acesta este la tensiune negativă, conduce la degazarea lui, iar în semiperioada pozitivă (pe suport) are loc depunerea stratului propriu-zis.

Un procedeu de o eficiență și mai bună a fost propus de Maissel și Schaible în 1965 sub denumirea de *„pulverizare cu suport polarizat"* [40]. În această metodă, suportul — plasat de obicei în regiunea anodului — nu are potențialul anodului sau un potențial oarecare, ci este supus la un potențial negativ față de anod (fig.2.7). Valoarea acestui potențial negativ nu este prea mare (10 ÷ 100 V), dar, prin alegerea unei asemenea geometrii, suportul polarizat devine o *sondă Langmuir* de suprafață mare, caracterizată printr-un nor ionic propriu. În consecință, suportul va fi bombardat continuu cu ioni, curățindu-se astfel, efectiv, de gazele adsorbite care, în caz contrar, ar fi rămas în stare adsorbită. În cazul acestei metode se impune ca suportul și respectiv stratul subțire să fie conductoare (metalice) sau semiconductoare.

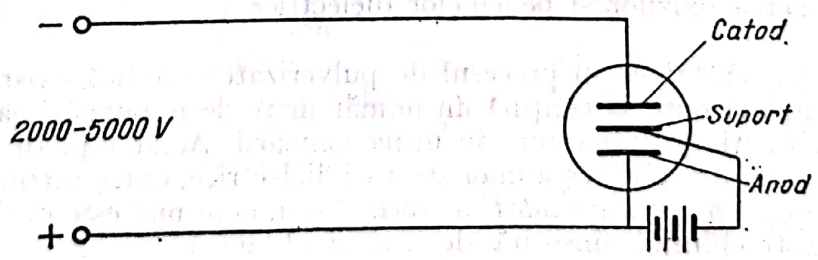


Fig. 2.7

Un avantaj incontestabil al metodei pulverizării catodice constă în faptul că prin acest procedeu (eventual cu îmbunătățirile menționate) se pot obține straturi subțiri care au compoziția materialului pulverizat. Acest fapt face ca metoda să fie larg folosită pentru obținerea straturilor din materiale semiconductoare compuse, sau din aliaje metalice.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru obținerea straturilor subțiri ale substanțelor compuse prin metoda evaporării termice în vid sînt necesare condiții speciale și se impun precauții suplimentare. În cazul pulverizării catodice se obțin pelicule cu compoziție stoechiometrică chiar în cazul cînd componentele au presiuni de vapori foarte diferite între ele și coeficienții de pulverizare de asemenea diferiți [41 — 45]. Gillam [43], studiind prin difracție de electroni sistemul $AuCu_3$ depus prin pulverizare catodică, ajunge la unele concluzii interesante cum ar fi:

a) La început, sub acțiunea ionilor din descărcare, se pulverizează atomii metalului cu o viteză de pulverizare mai mare, formîndu-se un strat foarte subțire de compoziție neuniformă.

b) După creșterea acestui strat are loc și pulverizarea aliajului propriu-zis, dar stratul depus inițial se păstrează.

c) După aceste prime stadii ale pulverizării, pe suprafața catodului apare un domeniu numit „variabil" a cărui compoziție este săracă în elementul cu coeficient mare de pulverizare. Astfel, următoarele pelicule pulverizate vor reflecta întocmai compoziția materialului inițial.

d) Compoziția și grosimea stratului „variabil" depind de dimensiunile și de energia ionilor incidenți, precum și de compoziția aliajului bombardat.

e) Orientarea cristalitelor stratului (textura) este practic aceeași cu a materialului de bază, dar pot apare și alte orientări.

Din cele arătate mai sus reiese că, în condițiile pulverizării aliajelor sau altor substanțe multicomponente, intervine un mecanism de „autoreglare" a proporțiilor concentrațiilor superficiale ale componentelor, astfel încît este pulverizat mereu stratul cu o compoziție identică cu a materialului de bază [48].

În cazul în care se observă abateri de la compoziția materialului inițial, se poate presupune că există diferențe mari între coeficienții de alipire a atomilor și componentelor la suportul de condensare, sau catodul este oxidat la suprafață. Există posibilitatea obținerii de straturi din materiale multicomponente prin pulverizarea lor în sisteme cu catozi separați [46].

Succese mari au fost obținute în creșterea epitaxială a straturilor subțiri semiconductoare prin pulverizare catodică. Astfel, au fost obținute straturi subțiri epitaxiale de germaniu la temperaturi relativ joase ale suportului (cca 300°C); de asemenea, au fost obținute straturi epitaxiale de PbTe și InSb pentru temperaturi ale suportului cuprinse între 30 și 500°C [44]. Cercetări asemănătoare au fost făcute și asupra arseniurii de galiu depuse pe suporturi de cuarț sau CaF [47].

2.1.2.2. Obținerea oxizilor și peliculelor dielectrice

Mai înainte s-a arătat că în procesul de pulverizare catodică există pericolul ca straturile subțiri obținute să conțină un număr mare de impurități gazoase ca urmare a creșterii activității acestora în urma ionizării. Acest fapt devine însă deosebit de folositor pentru obținerea unor straturi dielectrice, oxizi, nitruri, hidruri etc., folosind așa-numita *pulverizare catodică reactivă* sau, cum mai este denumită uneori, pulverizare electrochimică (însoțită de reacții chimice).

Pentru obținerea oxizilor, se folosește depunerea reactivă în atmosferă de oxigen introdus odată cu gazul de lucru, de exemplu argonul. S-a constatat că se obțin rezultate mai bune dacă se folosește un amestec, în diferite proporții, de oxigen și argon preparat în prealabil [49]. Analog se obțin și alte combinații chimice, ca nitruri (prin introducerea azotului), hidruri cum sînt AsH_2, SbH_2, BiH_2 (prin pulverizare reactivă în atmosferă de hidrogen) etc. *Pulverizarea catodică reactivă* este larg folosită în tehnologia tantalului, aluminiului, niobiului etc., pentru obținerea oxizi-

Scanned with OKEN Scanner

lor acestor metale în vederea fabricării condensatoarelor peliculare și a *diodelor cu dielectric* [50 — 56]. Foarte bune straturi subțiri de SiO_2 au fost obținute de Hiesinger și col. [57], precum și de Smith și col. [58]. Informații amănunțite asupra obținerii diferitelor combinații chimice prin pulverizare catodică reactivă se găsesc în lucrările [28, 48, 8] și mai ales în articolul de sinteză al lui Schwartz [59].

Datorită marii reactivități pe care o au diferite materiale evaporate prin pulverizare catodică, peliculele respectivelor substanțe prezintă de obicei o mare rezistivitate electrică. Se poate presupune că atomii de azot, hidrogen și mai ales de oxigen se dizolvă în rețeaua cristalină a stratului în creștere, dispunîndu-se în interstiții; în cazul cantităților mai mari de gaz este posibilă formarea de „straturi" izolatoare de oxizi, dispuse în interiorul peliculei, ceea ce conduce la creșterea rezistivității acesteia [1]. Raportul dintre cantitățile de metal și de oxid prezente în stratul subțire obținut poate fi reglat variind cantitatea de oxigen introdusă în incintă. Astfel, pot fi obținute rezistențe peliculare într-o largă gamă de valori nominale, precum și diferite cermeturi folosind pulverizarea reactivă [2].

Trebuie menționat că prin metoda pulverizării catodice reactive se pot obține nu numai oxizi, nitruri etc., ci și compuși semiconductori de tipul SiO, ZnO, CdO, precum și diferite sulfuri, seleniuri etc. Evident, se folosește un amestec de lucru corespunzător, ca de exemplu argon și H_2S în cazul obținerii sulfurilor, argon și oxigen în cazul obținerii oxizilor (semiconductori) etc.

Diferite materiale dielectrice pot fi și ele depuse prin pulverizarea catodică a acestora. În acest scop catodul (conductor) este acoperit cu materialul (dielectric) ce trebuie pulverizat. Se pot pulveriza în acest mod și materiale plastice, obținîndu-se pelicule subțiri cu calități remarcabile [60]. Pentru concentrarea plasmei din tubul de descărcare, autorii [61] au folosit un cîmp magnetic longitudinal și excitarea plasmei în înaltă frecvență, obținînd pelicule din diferite substanțe organice compuse, din polimeri etc.

2.1.2.3. Pelicule magnetice și criogenice

Peliculele magnetice și criogenice pot fi obținute prin metode electrochimice, prin evaporare termică în vid, precum și prin alte diferite metode [63 — 66]. Cu toate acestea, metoda pulverizării catodice este larg folosită pentru pregătirea diferitelor tipuri de pelicule magnetice și criogenice [8, 66—68], datorită avantajelor menționate ale acestei metode.

Peliculele magnetice se obțin din nichel [69], permaloi [70, 71] sau din alte materiale mai complexe, cum ar fi feritele de tipul $CoFe_2O_4$ sau $NiFeO_4$ [72]. Prin folosirea pulverizării catodice compoziția inițială a materialului (în cazul substanțelor compuse) este foarte bine respectată. Astfel, s-au obținut pelicule de permaloi cu o compoziție de 81% Ni și 19% Fe pornind de la o sursă de 80% Ni și 20% Fe. La fel au fost obținute pelicule remarcabile din permaloi cu molibden (79% Ni, 17% Fe și 4% Mo), prezentînd bune caracteristici în ceea ce privește anizotropia magnetică și cîmpul coercitiv H_c. *Anizotropia uniaxială* se poate obține ușor cu un cîmp magnetic de 15 ÷ 20 Oe. Peliculele sînt caracterizate printr-o bună aderență la suport, au o grosime uniformă și pot fi obținute pe suprafețe relativ mari (pulverizare catodică). Efectul unghiului de incidență prezent la evaporarea termică în vid este

[1] Aceste considerații sînt valabile în cazul în care nu se urmărește neapărat obținerea de oxizi, nitruri etc., ci a unor probe cu rezistență variabilă.

[2] În capitolele 9 și 10, se va vedea că cermeturile sînt amestecuri controlate între un metal (conductor) și un material dielectric anorganic (SiO_2, SiO etc.).

Scanned with OKEN Scanner

eliminat prin folosirea tehnicii de pulverizare catodică. Pe întreaga suprafață (întinsă) a peliculelor magnetice obținute se constată o uniformitate a grosimii și a proprietăților magnetice, fără să apară o înclinare a *axei privelegiate*.

Aplicarea procedeelor moderne de pulverizare au permis obținerea unor pelicule magnetice fără impurități gazoase sau de altă natură. În acest scop Flur și col. au folosit metoda pulverizării cu suport polarizat, descrisă mai înainte [78]. S-a constatat că în acest caz proprietățile peliculelor magnetice obținute nu depind de viteza de pulverizare.

Peliculele magnetice cu suprafață continuă sau sub formă de spoturi se folosesc cu succes în construcția *memoriilor magnetice*, a *circuitelor logice* și a altor elemente pentru calculatoare sau din tehnica automatizării (v. cap. 10). Ele prezintă avantajul unei fabricări mai simple decît a miezurilor de ferite, se pretează la automatizare, prezintă un preț de cost mai scăzut și o viteză de lucru mai ridicată.

Peliculele criogenice sînt pelicule ale metalelor, care devin supraconductoare în domeniul temperaturilor apropiate de zero absolut (de exemplu din staniu sau plumb). Straturile subțiri de staniu și plumb sînt folosite în construcția *criotroanelor* [3], dispozitive speciale de comutare utilizate în tehnica de calcul și în automatizare.

Straturile subțiri criogenice (sau supraconductoare) se pot obține atît prin evaporare termică în vid sau alte metode, cît și prin pulverizare catodică. Rezultate bune obținute prin folosirea acestei din urmă metode sînt redate în lucrările lui Van Itterbeek și col. [79]. Theurer și col. [80], precum și în alte lucrări referitoare la această temă [81 — 83]. Evident, folosirea metodei de pulverizare pe suport polarizat sau metoda pulverizării la tensiune variabilă conduce la obținerea unor straturi supraconductoare curate, cu o compoziție care reflectă compoziția materialului inițial. Astfel au fost pregătite pelicule supraconductoare de niobiu, tantal, V_3Ga, V_3Si, V_3Ge [80], NiTi, TiV, NbZr, VSi, NbSn [82] etc.

2.2. Depunerea straturilor subțiri prin pulverizare în plasmă de înaltă frecvență

O variantă modernă a depunerii straturilor subțiri prin pulverizare catodică este aceea a pulverizării substanței sub acțiunea ionilor pozitivi din plasma unei descărcări electrice în gaze. Această metodă, după cum se va arăta mai departe, permite obținerea unor straturi subțiri mai „curate", adică avînd un număr mai mic de impurități gazoase. În figura 2.8 este reprezentată schema de principiu a unei instalații pentru *pulverizarea în plasmă*. Între anodul 1 și catodul incandescent 2 se aplică o diferență de potențial V. Anodul este confecționat dintr-o placă de aluminiu sau fier, catodul este sub formă de spirală din wolfram. Sursa din care se face evaporarea o constituie electrodul 3 care joacă rolul unei sonde Langmuir și este dispus într-o nișă specială ecranată cu ecranul 7. Suportul se așază pe electrodul 4, prevăzut cu un cuptor 5 pentru încălzirea suportului. Ecranul 6 este înlăturat în momentul cînd începe condensarea substanței evaporate.

Pentru producerea unei plasme dense în momentul aplicării tensiunii între anod și catod se folosește un catod cald al cărui curent de emisie trebuie să fie suficient de intens ($\sim 1 \div 5$ A/cm^2). Evident, în prealabil, în incinta de lucru se face un vid cît mai înaintat și o degazare bună a tuturor detaliilor. După aplicarea tensiunii între electrozi, se introduce gaz inert la o presiune de $10^{-4} \div 10^{-2}$ torr. Dacă nu se declanșează descărcarea, se mărește puțin tensiunea, sau se folosește un transformator Tesla de înaltă frecvență. După declanșarea descărcării, curentul în descărcare atinge cîțiva amperi, iar tensiunea la anod scade pînă la $70 \div 50$ V.

[3] Pentru detalii asupra criotroanelor a se vedea [75—77].

Scanned with OKEN Scanner

Din cele arătate rezultă că presiunea în incintă este cuprinsă între 10^{-3} și 10^{-4} torr, adică este cam de 70 ÷ 100 ori mai mică decît în cazul pulverizării catodice obișnuite. În acest caz drumul liber de zbor al moleculelor este cuprins între 10 și 25 cm, ceea ce face posibilă o reglare mai comodă a distanței sursă-suport. Mai mult, datorită faptului că distanța sursă-suport este mai mică decît drumul liber, atomii

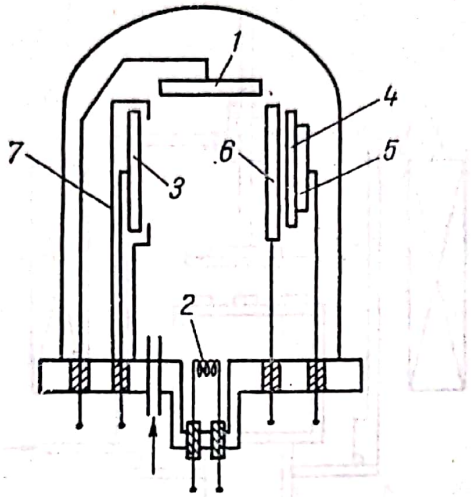


Fig. 2.8

pulverizați aproape nu suferă ciocniri cu gazele din incintă și, ca atare, pe suport se condensează un strat fără incluziuni de gaze, ceea ce este foarte important pentru obținerea peliculelor subțiri curate din asemenea materiale ca siliciu, tantal etc.

Ionii pozitivi cu energie mică, care apar în plasmă, vor bombarda suportul 4, curățind suprafața acestuia de eventualele impurități. După această operație, pe electrodul sursă 3 se aplică o tensiune negativă ridicată care conduce la extragerea din plasmă a ionilor pozitivi și la accelerarea acestora spre sursă, producînd pulverizarea ei întocmai ca la pulverizarea catodică. Pentru energii mari ale ionilor incidenți, atomii pulverizați din sursă se vor mișca cu predilecție după direcția perpendiculară pe suprafața electrodului sursă, ajungînd pe suportul 4, așezat față în față cu sursa. Ecranul 6 se deschide în momentul cînd începe condensarea și numai după ce suportul a fost degazat cu ajutorul bombardamentului ionic și încălzit la temperatura dorită. Acest fapt face ca metoda să fie superioară procedeului de pulverizare catodică, la care nu se poate face o degazare a suportului, deoarece, atunci cînd începe descărcarea electrică, începe în același timp și pulverizarea materialului.

Cu ajutorul metodei de pulverizare în plasmă se pot obține straturi subțiri de foarte bună calitate, atît ale diferitelor metale, cît și ale semiconductorilor. Substanțele compuse sînt depuse cu păstrarea compoziției inițiale, ceea ce face metoda deosebit de avantajoasă. Folosind mai multe compartimente cu surse diferite, se pot obține straturi ale substanțelor compuse prin evaporarea componentelor, viteza de evaporare a fiecăreia putînd fi reglată prin reglarea tensiunilor negative aplicate pe sursele de evaporare. Aderența stratului obținut pe suportul de condensare este foarte mare, pe de o parte datorită bunei degazări a acestuia, iar pe de altă parte datorită vitezei mari pe care o au ionii incidenți (accelerați) care este cam de 15 ÷ 20 ori mai mare decît în cazul evaporării termice. În unele cazuri, pentru mărirea traiectoriilor electronilor în plasmă, deci pentru mărirea numărului de ioni care vor bombarda sursa, se folosește un cîmp magnetic longitudinal care înconjoară incinta de lucru [87].

Scanned with OKEN Scanner

Pentru obținerea straturilor subțiri din materiale neconductoare sau cu o electroconductibilitate foarte mică cum sînt dielectricii, feritele etc., se folosesc metode speciale de pulverizare catodică în cîmpuri de înaltă frecvență. Principiul acestei metode a fost enunțat încă de Wehner [3] în 1955, dar metoda a fost perfecționată mult mai tîrziu de Anderson, Mayer și Wehner [84] și mai recent de Davidse și Maissel [85, 86].

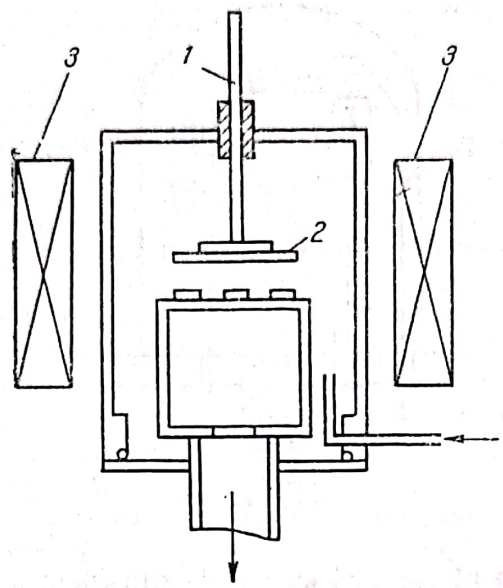


Fig. 2.9

Schema de principiu a unei instalații de *pulverizare în plasmă de înaltă frecvență* este redată în figura 2.9. Tensiunea de înaltă frecvență (10 ÷ 20 MHz) de la un generator de putere (~ 5 ÷ 10 kW) este aplicată la electrodul 1 care are dielectricul, sau altă substanță de evaporat, așezat pe placa metalică 2 fixată la capătul electrodului (fig. 2.9). Suporturile pe care are loc condensarea sînt plasate la distanța de 25 mm de electrodul 2 acoperit cu materialul de evaporat. Datorită faptului că se lucrează cu înaltă frecvență, dielectricul este bombardat pe rînd întîi de ioni pozitivi și apoi de electronii care apar în descărcarea în înaltă frecvență. Ionii, avînd energie mare, vor produce pulverizarea atomilor (moleculelor) de dielectric care se vor depune apoi pe suporturi, iar electronii vor împiedica formarea sarcinii spațiale pozitive deasupra suportului. Ca gaz de lucru se folosește de obicei argonul de puritate spectrală.

Pentru mărirea concentrației ionilor de gaz în incinta de descărcare fără a mări presiunea gazului introdus, întreaga incintă (sau numai spațiul de descărcare) se plasează într-un cîmp magnetic longitudinal. În acest scop se înconjoară spațiul de descărcare cu bobine de generare a cîmpului magnetic (3) (sau cu un magnet permanent) fapt care conduce la mărimea vitezei de depunere de 2 — 3 ori. Aceasta se realizează prin mărirea concentrației ionilor de gaz ca urmare a numărului sporit de ciocniri cu electronii siliți să parcurgă un drum spiralat în jurul liniilor de cîmp magnetic. Kay [88] a adoptat o soluție în care pulverizarea avea loc într-o incintă cu cîmp magnetic „cvadrupolar". Un asemenea cîmp era obținut între doi solenoizi cuplați în așa fel încît cîmpurile lor să fie de sens opus. Datorită acestui mod de conectare apare un cîmp longitudinal cu o componentă transversală, a cărei valoare crește de-a lungul razei, de la centrul catodului. În această construcție viteza de depunere crește de 20 ÷ 30 ori, obținîndu-se straturi uniforme cu aderiune bună la suport [88].

Scanned with OKEN Scanner

Viteza de condensare depinde de puterea sursei de înaltă frecvență, de temperatura suportului, de densitatea fasciculului ionic etc. S-a constatat că această viteză nu depinde esențial de frecvența generatorului de înaltă frecvență la variația ei între 2 și 27 MHz [85, 86]. În schimb, viteza de depunere crește cu creșterea tensiunii de înaltă frecvență aplicată, așa cum se vede din figura 2.10 pentru pulveri-

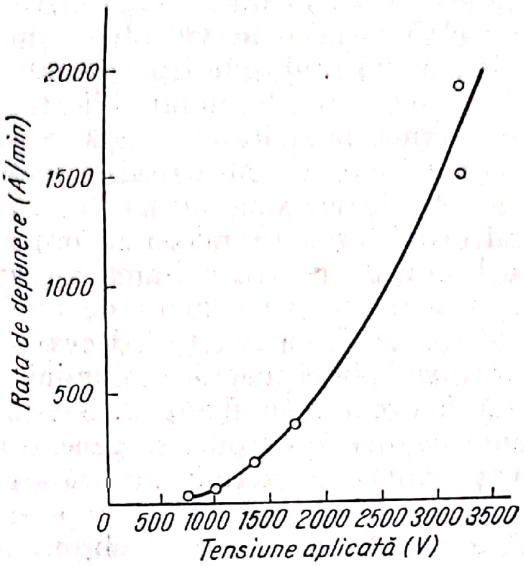


Fig. 2.10

zarea cuarțului [85]. Pentru o putere dată a sursei de înaltă frecvență, viteza de condensare depinde evident și de natura materialului pulverizat.

Din cele de mai sus rezultă că viteza de condensare poate fi reglată variind puterea generatorului de înaltă frecvență, presiunea în incinta de lucru, intensitatea cîmpului magnetic, precum și temperatura substratului. Viteza de condensare crește liniar cu scăderea temperaturii suportului (fig. 2.11); pe de altă parte, însă,

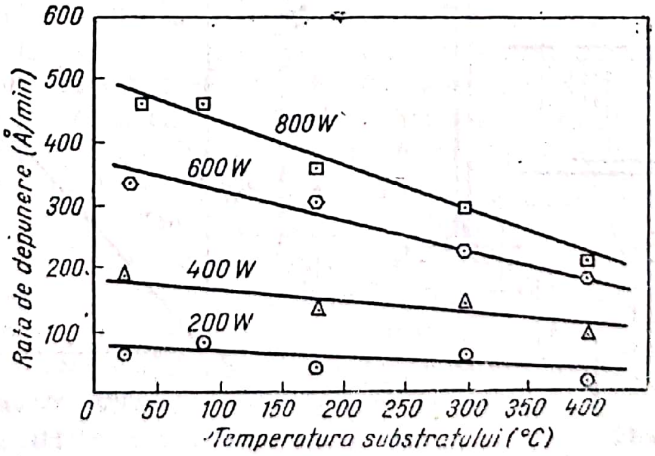


Fig. 2.11

pentru obținerea unor straturi cu o bună structură cristalină, se impune ca suportul să fie încălzit la o temperatură suficient de ridicată.

În cazul pulverizării în plasmă, mărirea vitezei de condensare se poate obține pe seama măririi curentului de emisie a catodului spiralat de wolfram, pe seama variației presiunii gazului și a intensității cîmpului magnetic al solenoidului care eventual

Scanned with OKEN Scanner

înconjoară incinta de lucru. Pe de altă parte, se pot obține pelicule cu o grosime oricît de mică prin micșorarea tensiunii aplicate pe electrodul-sursă, pînă la 150 ÷ 300 V.

Prin pulverizare în plasmă se pot obține pelicule cu o uniformitate, în ceea ce privește grosimea, mult mai bună decît în cazul pulverizării catodice. Un mare avantaj al acestei metode este acela al unei inerții foarte mici, spre deosebire de exemplu, de metoda evaporării termice în vid. În cazul pulverizării în plasmă, condensarea începe numai în momentul aplicării tensiunii negative pe electrodul-sursă și încetează brusc la întreruperea tensiunii aplicate.

Folosind pulverizarea în plasmă de înaltă frecvență se pot obține straturi subțiri nu numai din materiale dielectrice, ci și din materiale semiconductoare sau din diferite metale, se pot obține pelicule de oxizi, nitruri etc., apelînd la metoda pulverizării reactive etc. În cazul metalelor sau semiconductorilor cu o rezistivitate mică trebuie luate unele măsuri speciale pentru evitarea apariției curentului continuu între electrozii de lucru. În acest scop tensiunea de radiofrecvență este aplicată prin intermediul unui condensator C, cu izolație adecvată (fig. 2.12). În acest fel, Davidse a putut obține straturi subțiri metalice (aluminiu) de bună calitate, folosind pulverizarea în înaltă frecvență. În figura 2.13 este redată variația vitezei de condensare a aluminiului în funcție de puterea generatorului de radiofrecvență, pentru o sursă de 6,3 cm; presiunea de lucru în incintă a fost de $5 \cdot 10^{-3}$ torr [86].

Din cele de mai sus se vede că metoda pulverizării în plasmă (simplă sau de înaltă frecvență) este o metodă generală, ea permițînd obținerea straturilor subțiri din diferite materiale (semiconductoare, metale, ferite, dielectrici), oxizi pentru pasivare, componente pentru microcircuite, pelicule optice, magnetice, criogenice etc.

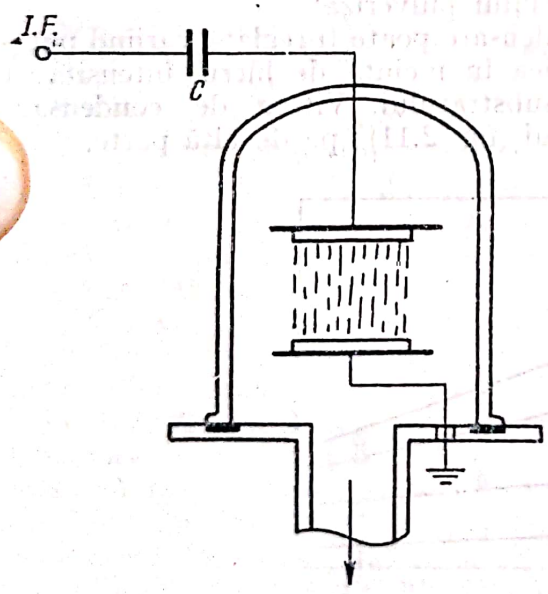


Fig. 2.12

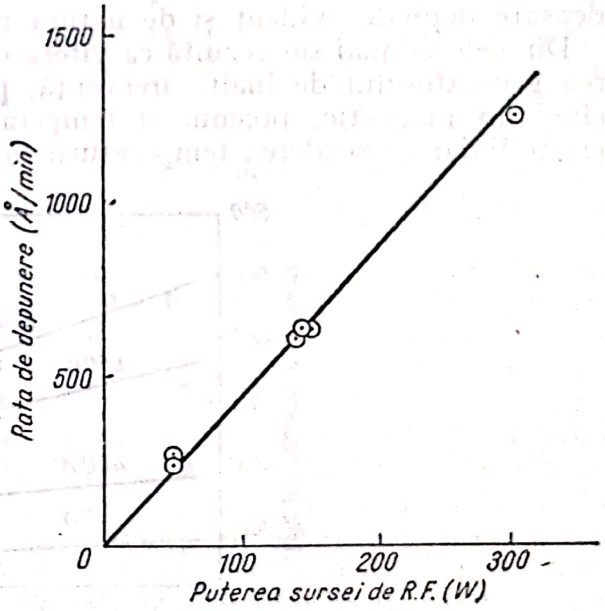


Fig. 2.13

2.3. Obținerea straturilor subțiri prin metode chimice

Există diferite procedee chimice de obținere a straturilor subțiri, care se pot împărți în două mari grupe: depunerea chimică din fază gazoasă și depunerea electrochimică.

Scanned with OKEN Scanner

Depunerea electrochimică permite obținerea peliculelor subțiri de diferite metale și este mult folosită în industrie la protejarea suprafețelor pieselor prelucrate. În funcție de metalul folosit pentru acoperire, procesul poartă denumirea de nichelare, cromare, argintare etc. Descrierea acestor procedee, precum și a aparaturii respective este făcută în lucrările tehnice de specialitate.

Multe cercetări au fost efectuate pentru elucidarea mecanismelor de depunere electrolitică a straturilor subțiri monocristaline pe diferite suporturi și în special pe fețele unor monocristale curate. În acest sens pot fi menționate lucrările [89 ÷ 92] care tratează destul de complet problema depunerii straturilor subțiri pe cale electrochimică.

În studiul procesului de depunere electrochimică a straturilor subțiri o mare importanță o are controlul precis al diferiților parametri, cum ar fi temperatura la care are loc procesul, conținutul de impurități, valoarea pH-ului soluției, intensitatea curentului folosit etc. Pentru depunerea straturilor subțiri monocristaline trebuie alese suporturi din monocristale cu suprafețe bine determinate și foarte curate.

Teoria procesului de depunere electrochimică a fost dezvoltată de Conway și Bockris care au descris acest proces conform modelului *„depunerii monostrat"*. În cadrul acestui model, ionul metalic din soluție atinge anumite puncte de creștere de pe suprafața suportului (monocristalin) și, interacționînd cu rețeaua acestuia conduce la creșterea stratului subțire [93, 94]. Aceste considerații au fost confirmate de experiențele făcute de Bockris și colaboratorii [95, 96].

Toate mecanismele propuse pentru explicarea procesului de depunere electrochimică, presupun însă existența unor ieșituri, asperități sau trepte care se află pe suprafața suportului, favorizînd creșterea noului strat. Dealtfel, forma și numărul unor asemenea „defecte" ale suprafeței, precum și alte condiții de creștere (temperatura, concentrația soluției, densitatea curentului, orientarea feței cristalului-suport etc.) determină morfologia sau forma stratului subțire depus. Cel mai des se întîlnesc creșteri multistrat (lamelate) [97, 98]; uneori apar straturi cu structuri piramidale [99, 100], în spirală [101], sub formă de blocuri cvasiorientate [102, 103], policristaline [104] etc.

Figurile piramidale se formează de obicei pentru densități mici ale curentului în soluție (~15 mA/cm²). Creșterea în spirală se întîlnește mult mai rar, apărînd de regulă în soluții foarte curate și mai ales în cazul alimentării cuvei (electrolitice) cu curent în impulsuri dreptunghiulare. De obicei se consideră că în creșterea spiralată și piramidală un rol esențial îl joacă dislocațiile spiralate existente în straturile superficiale ale suportului sau apărute în timpul creșterii stratului [91].

Creșterea lamelară este de asemenea frecventă în cazul folosirii densităților mici de curent (1 ÷ 10 mA/cm²). După unii autori [101] straturile lamelare nu apar în cazul alimentării cuvei cu curent în impulsuri. Creșterea în blocuri sau structura lamelară cubică care apare pe fețele apropiate de planul (100) constituie, mai degrabă, cazuri particulare de creșteri lamelare obișnuite (97 ÷ 101).

În afară de creșterea electrochimică a straturilor pe suporturi din același material, au fost obținute straturi depuse electrochimic pe suporturi diferite. Ca exemple se pot menționa acoperirile galvanice folosite curent în industrie. Obținerea straturilor monocristaline însă a întîmpinat mai multe greutăți legate în special de diferența parametrilor și tipului rețelelor cristaline a stratului și a suportului. Experiențe de depunere a straturilor de nichel pe suporturi de cupru de exemplu, au fost efectuate de mai mulți cercetători [105 ÷ 107].

Structura și proprietățile electrofizice ale straturilor depuse prin procedee electrochimice vor fi analizate în capitolele următoare. Straturile depuse electrochimic

Scanned with OKEN Scanner

prezintă avantajul tehnologiei la temperaturi mult mai mici decît cele folosite la depunerea din fază gazoasă (epitaxie, pulverizare reactivă etc.). Folosind procesul de oxidare anodică se pot obține diferite elemente pasive sau active, precum și scheme electronice.

Oxidarea anodică sau *anodizarea* este un procedeu larg folosit pentru obținerea straturilor subțiri de oxizi ai diferitelor metale. După cum se știe, în timpul electrolizei diferitelor soluții, la anod se degajă ioni de oxigen care pot reacționa cu materialul anodului ducînd la oxidarea acestuia [108]. În cazul acestui produs se presupune difuzia ionilor de hidroxil prin stratul dublu electric la anod și interacțiunea acestor ioni cu metalul în cadrul rețelei oxidului. Cu toate acestea, nu se poate spune că acest proces electrochimic decurge atît de simplu. Este necesară elucidarea proceselor care au loc la granița metal-oxid și oxid-electrolit, ceea ce impune reconsiderarea vechilor ipoteze asupra mecanismelor de oxidare anodică. În acest sens pot fi recomandate lucrările [109 ÷ 112] în care se ține seama de existența diferitelor bariere de potențial dintre straturile considerate, de cîmpul electric existent, de temperatură, coeficienți de difuzie etc. De parametrii enumerați mai sus cît și de alții legați mai ales de natura și concentrația electrolitului, de densitatea curentului, eventual de cantitatea de oxigen introdusă suplimentar în soluție depinde și viteza de creștere a stratului de oxid. Dacă curentul este menținut constant, creșterea stratului este liniară în timp.

De obicei straturile subțiri obținute prin anodizare au o structură amorfă, mai rar cristalină. Uneori se pot obține straturi policristaline sau monocristaline în condiții speciale de creștere prin anodizare. De cele mai multe ori, însă, straturile oxidice sînt supuse tratamentului termic care conduce la cristalizarea lor în straturi policristaline sau chiar monocristaline [113, 114].

Oxidarea anodică este larg folosită în „tehnologia tantalului" pentru obținerea diferitelor elemente pasive sau active de tipul Ta — Ta_2O_5 — Al, Ta — Ta_2O_5 — Au etc. [115], sau aluminiului, titanului, niobiului, zirconiului etc., pentru crearea sistemelor de tipul Al — Al_2O_3 — Al; Ti — TiO_2 — Al și altele [116]. Aceste straturi sînt folosite în special pentru realizarea capacităților, diodelor și triodelor tunel, dispozitivelor cu electroni fierbinți, precum și în calitate de pelicule protectoare ale diferitelor dispozitive [117 ÷ 120]. Dezavantajele metodei de obținere a straturilor subțiri prin oxidare anodică constau în posibilitatea murdăririi stratului cu unele impurități, în special ioni de hidroxil, molecule de apă etc., fapt care conduce la apariția defectelor și la înrăutățirea proprietăților dielectrice ale peliculelor. În acest sens rezultate mai bune se obțin prin evaporarea termică și condensarea în vid a straturilor de oxizi ale diferitelor metale, sau prin oxidarea în atmosferă gazoasă.

Depunerea chimică din fază gazoasă. Acest procedeu este foarte mult folosit mai ales pentru obținerea straturilor subțiri epitaxiale, în obținerea peliculelor de polimeri (fotopolimerizare etc.), a straturilor de oxizi etc. Procesul de pulverizare catodică reactivă descris în paragrafele precedente constituie unul din aspectele reprezentative ale metodei de obținere a straturilor subțiri prin depunere chimică din fază gazoasă. În cele ce urmează vor fi menționate unele aspecte ale obținerii peliculelor de polimeri prin procedee chimice.

Peliculele de polimeri cu bune proprietăți mecanice, fizice și chimice se pot obține prin polimerizarea diferiților monomeri sub acțiunea unor asemenea factori ca energia

Scanned with OKEN Scanner

diferitelor radiații, energia termică, descărcări în gaze în înaltă frecvență în vapori de monomeri etc.

Prin bombardament electronic se pot obține ușor pelicule polimere datorită energiei termice produse prin bombardare. Fenomenul a fost observat la microscopul electronic cînd sub acțiunea fasciculului electronic avea loc polimerizarea radicalilor liberi din uleiul pompelor de difuzie [121]. Ulterior s-a propus folosirea acestor pelicule pentru izolarea detaliilor în schemele cu straturi subțiri [122]; au fost continuate studiile pentru obținerea peliculelor polimere, folosind bombardamentul electronic, din uleiuri siliconice de tipul DC — 704 sau DC — 705, din stirol, butadien, smoală epoxidică etc. etc. 123 ÷ 126.

Fotopolimerizarea și formarea *peliculelor polimere* din diferite molecule organice a fost intens studiată [127 ÷ 131]. În acest scop au fost folosite cu predilecție radiațiile ultraviolete, datorită energiei lor mai ridicate. Această metodă este larg utilizată în fabricarea tranzistorilor planari și a circuitelor integrate în cadrul operațiilor de mascare și corodare a diferitelor materiale de tip fotorezist [73, 74].

Structura și proprietățile straturilor subțiri de polietilenă obținute prin evaporare și polimerizare în vid sînt analizate în lucrarea lui Luff și White [129]. Sus-numiții cercetători au obținut straturile subțiri evaporînd în vid polietilena existentă inițial sub formă solidă; ei au folosit iradierea cu radiații ultraviolete, în timpul evaporării (precum și tratamentul termic ulterior) pentru obținerea unor straturi de polietilenă cu proprietăți electrice și structurale deosebite. Într-adevăr, prin tratare termică la 150°C, se obțin straturi subțiri monocristaline (planșa I,c). Straturile subțiri iradiate prezentau de obicei o structură amorfă, dar posedau bune proprietăți izolatoare, dacă iradierea nu dura mai puțin de 60 min [129]; în același timp creștea și aderența la suport, precum și duritatea peliculelor iradiate față de cele neiradiate.

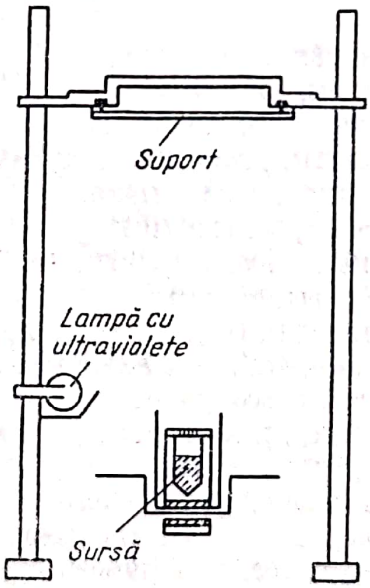


Fig. 2.14

Schema camerei de evaporare folosită de Luff și White este reprodusă în figura 2.14. Se observă că sursa — un creuzet de cuarț în care se află substanța — este acoperită cu o rețea fină de fibre de cuarț care impiedică expulzarea în afară a materialului. Procedeul este larg folosit și în cazul evaporării altor substanțe pulverulente. Trebuie notat faptul că proprietățile peliculelor de polietilenă obținute prin „pulve-

Scanned with OKEN Scanner

rizarea" materialului inițial s-au dovedit superioare celor obținute prin evaporare termică din creuzetul acoperit cu sita de cuarț [129].

În încheiere, este necesar să se menționeze că, în afară de peliculele substanțelor organice, prin fotopolimerizare se pot obține și pelicule „polimere" din substanțe anorganice. Prin denumirea de „polimeri anorganici" se înțeleg desigur substanțele obținute din monomeri care pe lîngă atomii de C, H, N, O care caracterizează polimerii organici, conțin și atomii unor elemente cum ar fi Si, P, As, B etc.

Bibliografie

1. H. S. W. MASSEY, E. H. BURSHOP, *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, Pergamon Press, Oxford, 1962.
2. G. ECKER, K. G. MÜLLER, *Current Transition Gas-Metal*, vol. 2, Springer Bonn, 1961.
3. L. HOLLAND, *Vacuum deposition of thin films*, Chapman and Hall, London, 1956.
4. G. K. WEHNER, „Adv. Electron. Electron Phys.", *7*, 239 (1955).
5. E. KAY, „Adv. Electron. Electron Phys.", *17*, 245 (1962).
6. O. ALMÉN, G. BRUCE, „Nucl. Instr. Methods", *2*, 257 (1961).
7. M. KAMINSKY, *Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces*, Academic Press, New York, 1965.
8. L. I. MAISSEL, în *Physics of thin films* (sub red. G. HAAS și R. E. THUN), vol. 3, Academic Press, New York, 1966.
9. P. D. DAVIDSE, L. I. MAISSEL, „J. Vac. Sci. Tech.", *4*, 33 (1967).
10. A. VON HIPPEL, „Ann. Phys.", *81*, 1043 (1926).
11. V. V. SLUȚKAIA, *Tonkie plenki v tehnike sverhvisokih ciastot*, Gosenergizdat, Moskva — Leningrad, 1962.
12. M. BAREISS, „Z. Phys." *68*, 585 (1931).
13. K. WEHNER, „Phys. Rev." *102*, 690 (1956).
14. G. K. WEHNER, „J. Appl. Phys." *26*, 1056 (1955).
15. K. H. KINGDON, J. LANGMUIR, „Phys. Rev.", *22*, 148 (1923).
16. F. STARK, „Z. ELECTROCHEM.", *15*, 509 (1909).
17. R. H. SILSBEE, „J. Appl. Phys.", *28*, 1246 (1957).
18. E. B. HENSCHKE, „Phys. Rev.", *106*, 737 (1957).
19. E. LANGBERG, „Phys. Rev.", *111*, 91 (1958).
20. G. S. ANDERSON, G. K. WEHNER, H. J. OLIN, „J. Appl. Phys.", *34*, 3492 (1963).
21. R. S. PEASE, *Rend. Scuola Intern. Fis. Enrico Fermi*, Roma 1959, p. 158.
22. I. V. BULGAKOV, „J. T. F.", *33*, 500 (1963).
23. R. V. STUART, G. K. WEHNER, „J. Appl. Phys.", *33*, 2345 (1962).
24. F. KEYWELL, „Phys. Rev.", *97*, 1611 (1955).
25. D. E. HARRISON, „J. Chem. Phys.", *32*, 1336 (1960).
26. R. S. PEASE, „Nuovo Cimento, Suppl.", *13*, 478 (1960).
27. D. E. HARRISON, „Phys. Rev.", *102*, 1473 (1956).
28. K. L. CHOPRA, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill, New York, 1969.
29. N. LAEGREID, G. K. WEHNER, „J. Appl. Phys.", *32*, 365 (1961).
30. L. MAISSEL, M. H. VAUGHN, „Vacuum", *13*, 421 (1963).
31. L. HOLLAND, „Brit. J. Appl. Phys.", *9*, 410 (1958).
32. N. A. FLORESCU, „Vacuum" *7—8*, 46 (1957—1958).
33. R. W. BERRY, D. J. SLOANE, „J. Proc. IRE", *47*, 1070 (1959).
34. R. B. BELSER, W. H. HICKLIN, „J. Appl. Phys". *30*, 313 (1959).

Scanned with OKEN Scanner

35. L. L. MAISSEL, în *Ninth National Conference on Vacuum Technology Transactions*, Pergamon Press, New York, 1962, p. 169.
36. P. M. SCHAIBLE, L. I. MAISSEL, în *Ninth National Conference on Vacuum Technology Transactions*, New York, 1962, p. 190.
37. E. H. SONDHEIMER, „Adv. in Phys.", *1*, 1 (1952).
38. M. S. P. LUCAS, „Appl. Phys. Lett.", *4*, 73 (1964).
39. R. FRERICHS, „J. Appl. Phys.", *33*, 1898 (1962).
40. L. I. MAISSEL, P. M. SCHAIBLE, „J. Appl. Phys.", *35*, 237 (1965).
41. R. HANAU, „Phys. Rev.", *76*, 153 (1949).
42. T. F. FISHER, C. E. WEBER, „J. Appl. Phys.", *23*, 181 (1962).
43. E. GILLAM, „J. Phys. Chem. Sol.", *11*, 55 (1959).
44. M. H. FRANCOMBE și al., în *Proceedings Fifth International Conference Electron Microscopy, 1962*, Art. DD-8, Academic Press, New York, 1962.
45. C. MULTON, „Nature", *195*, 793 (1962).
46. W. R. SINCLAIR, F. G. PETERS, „Rev. Sci. Instr.", *33*, 744 (1962).
47. B. MOLNAR, J. J. FLOOD, M. H. FRANCOMBE, „J. Appl. Phys.", *35*, 3554 (1964).
48. L. HOLLAND, în *Thin Film Microelectronics* (sub red. L. HOLLAND), Chapman and Hall, London, 1965.
49. L. HOLLAND, G. SIDDALL, „Vacuum", *3*, 245 (1953).
50. C. A. MEAD, „J. Appl. Phys.", *32*, 646 (1961).
51. J. COHEN, „J. Appl. Phys.", *33*, 1999 (1962).
52. S. R. POLLACK, C. E. MORRIS, „J. Appl. Phys.", *35*, 1503 (1964).
53. A. MOSCHWITZER, S. WAGNER, „Phys. Stat. Sol.", *4*, 357 (1964).
54. K. E. COLLINS, L. W. DAVIES, „Solid-State Electronics", *7*, 447 (1964).
55. D. J. CLARKE, F. LLOYD, „Communications and Electronics", *11*, 176 (1964).
56. F. LLOYD, „Solid-State Electronics", *3*, 74 (1961).
57. C. MOUTTON, „Nature", *195*, 793 (1962).
58. E. E. SMITH, S. G. AYLING, *Proceedings of 1962 Electronic Components Conference*, Pergamon Press, Washington, 1962, p. 82.
59. N. SCHWARTZ, în *The Tenth National Symposium on Vacuum Technology Transactions*, Pergamon Press, New York, 1963, p. 325.
60. A. BRADLEY, J. P. HAMMES, „J. Electrochem. Soc.", *110*, 15 (1963).
61. E. M. DA SILVA, R. E. MILLER, „Electrochem, Tech.", *2*, 147 (1964).
62. A. BRADLEY, J. P. HAMMES, „J. Electrochem. Soc.", *110*, 543 (1963).
63. W. MACHU, *Metallische Überzüge*, Academie Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig, 1948.
64. H. MAYER, *Physik dünner Schichten*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Bd. *I*, *II*, 1950, 1955.
65. A. ROSS, „Vacuumtechnik", *8*, 1 (1959).
66. W. ANDRĂ, în *Tonkie ferromagnitnîe plenki* (trad. din l. germană), Mir, Moskva, 1964, p. 9.
67. I. A. APOKIN, G. F. KIPARENKO, *Tonkie magnitnîe plenki v vîcislitelnoi tehnike*, Energhia, Moskva—Leningrad, 1964.
68. E. PUGH, în *Physics of Thin Films* (sub red. G. HAAS și R. E. THUN), vol. *1*, Academic Press, New York, 1963, p. 277.
69. L. REIMER, „Z. Phys.", *149*, 425 (1957).
70. G. V. SPIVAK și al., „Izv. A. N. S.S.S.R.", ser. fiz., *25*, 581 (1961).
71. E. KAY, „J. Appl. Phys. Suppl.", *32*, 993 (1961).
72. M. H. FRANCOMBE și al., „J. Appl. Phys." *34*, 1215 (1963).
73. A. J. NOREIKA, M. H. FRANCOMBE, „J. Appl. Phys.", *33*, 1119 (1962).
74. I. SPÎNULESCU, *Fizica tranzistorilor și principiile microminiaturizării*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1973.

Scanned with OKEN Scanner

75. E. KEONJIAN (sub red,), *Microelectronics*, McGraw-Hill, New York, 1963.
76. I. SPÎNULESCU, *Măsurări electrice și electronice*, vol. *I, II*, Universitatea București, București, 1971, 1972.
77. N. BĂRBULESCU, D. BÎRCĂ-GĂLĂȚEANU, R. ȚIȚEICA, I. SPÎNULESCU și L. GEORGESCU, *Fizica*, vol. *I*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1972.
78. B. L. FLUR, A. GRIEST, „J. Appl. Phys." *37*, 1478 (1966).
79. A. VAN ITTERBEEK, „J. Phys. Radium.", *17*, 241 (1956).
80. H. C. THEURER, J. J. HAUSTER, „J. Appl. Phys.", *35*, 554 (1964).
81. R. FRERICHS, C. J. KIRCHER, „J. Appl. Phys.", *34*, 3541 (1963).
82. J. EDGECUMBE și al., „J. Appl. Phys.", *35*, 2198 (1964).
83. D. GERSTENBERG, P. M. HALL, „J. Electrochem. Soc.", *111*, 936 (1964).
84. G. S. ANDERSON și al., „J. Appl. Phys."; *33*, 2991 (1962).
85. P. D. DAVIDSE, L. I. MAISSEL, „J. Appl. Phys.", *37*, 574 (1966).
86. P. D. DAVIDSE, în *Microelectronic Technology* (sub red. S. MARSHALL), Boston Technical Publishers, 1967.
87. W. D. GILL, E. KAY, „Rev. Sci. Instr.", *36*, 277 (1965).
88. E. KAY, „J. Appl. Phys.", *34*, 760 (1963).
89. J. O'M. BOCKRIS, A. DAMJANOVIC, în *Modern Aspects of Electrochemistry* (sub red. J. O'M. BOCKRIS, B. E. CONWAY), vol. *3*, Butterworths, London, Washington, 1964, p. 224.
90. M. FLEISCHMANN, H. R. THIRSK, „Adv. Electrochem. Eng." *3*, 123 (1963).
91. K. R. LAWLESS, în *Physics of thin films* (sub red. G. HAAS și R. E. THUN), vol. *4*, Academic Press, New York, 1967.
92. A. BRENNER, *Electrodeposition of Alloys*, vol. *1, 2*, Academic Press, New York, 1963.
93. B. E. CONWAY, J. O'M. BOCKRIS, „Proc. Roy. Soc.", *A248*, 394 (1958).
94. B. E. CONWAY, J. O'M. BOCKRIS, „Electrochim. Acta", *3*, 340 (1960).
95. J. O'M. BOCKRIS, M. ENYO, „J. Electrochem. Soc.", *109*, 48 (1962).
96. J. O'M. BOCKRIS, H. KITA, „J. Electrochem. Soc.", *109*, 928 (1962).
97. A. DAMJANOVIC, și al., „J. Electroanal. Chem.", *9*, 93 (1965).
98. A. DAMJANOVIC și al., „Electrochim. Acta", *10*, 111 (1965).
99. H. J. PICK și al., „Electrochim. Acta", *2*, 167 (1960).
100. A. DAMJANOVIC și al., „J. Electrochem. Soc.", *113*, 429 (1966).
101. H. SEITER și al. „Electrochim. Acta", *2*, 97 (1960).
102. D. R. TURNER, G. R. JOHNSON, „J. Electrochem. Soc.", *109*, 798 (1962).
103. L. P. BICELLI, G. POLI, „Electrochim. Acta", *11*, 289 (1966).
104. S. C. BARNES și al., „J. Electrochim. Acta", *2*, 196 (1960).
105. R. WEIL, H. C. COOK, „J. Electrochem. Soc.", *109*, 295 (1962).
106. B. C. BANERJEE, P. L. WALKER jr., „J. Electrochem. Soc.,", *109*, 436 (1962).
107. K. HASHIMOTO, „Trans. Japan Inst. Metals", *6*, 166 (1965).
108. E. AUDUBERT, A. ROULT, „J. chim. phys et phys-chim.", *37*, 101 (1940).
109. E. A. GULBRANDSEN, I. WYSONG, „J. Phys. Chem.", *51*, 429 (1947).
110. I. S. JUKOVA, L. L. ODÎNEȚ, în *Fizika poluprovodnikov i metalov*, Nauka, Moskva—Leningrad, 1964, p. 5.
111. I. S. JUKOVA, L. L. ODÎNEȚ, în *Fizika poluprovodnikov i metalov*, Nauka, Moskva—Leningrad, 1964, p. 18.
112. L. YOUNG, *Anodic Oxide Films*, Academic Press, New York, 1961.
113. P. E. DOHERTY, R. S. DAVIS, „J. Appl. Phys.", *34*, 619 (1963).
114. R. L. SCHWOEBEL, „J. Appl. Phys.", *34*, 2784 (1963).
115. R. J. ZIJLSTRA, „Physika", *28*, 971 (1962).
116. S. R. POLLACK, C. E. MORRIS, „J. Appl. Phys.", *35*, 1503 (1964).
117. C. A. MEAD, „Proc. IRE", *48*, 359 (1960).
118. J. SPRATT, și al., „Phys. Rev. Lett.", *6*, 341 (1961).

Scanned with OKEN Scanner

119. V. I. KOVALCIUK, T. K. IVANOVA, în *Kristallizația tonkih plenok*, F.A.N., Taşkent, 1970, p. 68.
120. V. I. KOVALCIUK şi al., în *Kristallizația tonkih plenok*, F.A.N., Taşkent, 1970, p. 78.
121. A. E. ENNOS, „Brit. J. Appl. Phys.", *5*, 27 (1954).
122. R. W. CHRISTY, „J. Appl. Phys.", *31*, 1680 (1960).
123. P. R. EMTAGE, W. TANTRAPORN, „Phys. Rev. Lett.", *8*, 267 (1962).
124. J. HALLER, P. WHITE, „J. Phys. Chem.", *67*, 1784 (1963).
125. A. E. BRENNEMANN, L. V. GREGOR, „J. Electrochem. Soc.", *112*, 1194 (1965).
126. P. WHITE, „J. Phys. Chem.", *67*, 2493 (1963).
127. T. T. JONES, H. V. MELVILLE, „Proc. Roy. Soc.,", *25*, 511 (1946).
128. J. P. PRITCHARD, şi al., „Trans. AIME", *234*, 359 (1966).
129. P. P. LUFF, M. WHITE, „Thin Solid Films", *6*, 175 (1970).
130. P. WHITE, „Proc. Chem. Soc.", *11*, 337, (1961).
131. P. WHITE, „Electronics Reliability and Microminiaturization", *2*, 161 (1963).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 3

Straturi subţiri epitaxiale şi amorfe

3.1. Creşterea epitaxială a straturilor subţiri prin condensare reactivă din stare gazoasă

3.1.1. *Consideraţii generale*

Pentru realizarea unor tipuri speciale de dispozitive semiconductoare, precum şi a diferitelor elemente şi circuite microelectronice se folosesc straturi subţiri semiconductoare obţinute prin *creştere epitaxială*. Deşi primele *dispozitive epitaxiale* (tranzistorii) au fost obţinute prin anul 1960 [1, 4], totuşi fenomenul de creştere epitaxială a straturilor subţiri semiconductoare a fost cunoscut şi folosit cu mulţi ani mai înainte [2 ÷ 6]. Cercetări cu caracter de sinteză asupra creşterii epitaxiale din fază gazoasă au fost făcute de Şeftal[7] şi Melnikov[8], precum şi de Schafer[9], Lever[10], Okada[11] şi alţii. În ultimii ani (după 1969) s-au publicat un număr imens (peste 2000) de lucrări (articole, comunicări, monografii) asupra creşterii epitaxiale, fapt care reflectă interesul crescînd faţă de studiul şi aplicaţiile acestui interesant domeniu al ştiinţei şi tehnicii.

Termenul de epitaxie provine de la cuvintele greceşti „επι" care înseamnă „pe" şi „ταξις", care înseamnă „dispunere ordonată, regulată" şi a fost propus pentru denumirea procesului de creştere orientată a cristalelor unul peste altul. Astfel, în anumite condiţii speciale, pe un suport cristalin poate creşte un strat „epitaxial" care „continuă" structura suportului, crescînd ordonat şi avînd o structură identică cu cea a monocristalului (suport) *pe care este depus*. Actualmente, termenul epitaxie a căpătat un sens mai larg şi anume, prin epitaxie se înţelege creşterea orientată a cristalitelor în straturile subţiri, adică obţinerea straturilor subţiri texturizate parţial sau total (straturi monocristaline) indiferent de natura suportului. Dacă se ţine seama de natura suportului, atunci se pot deosebi două cazuri de epitaxie şi anume: *homeoepitaxie* sau *izoepitaxie*, cînd natura stratului epitaxial este aceeaşi cu natura suportului (Si pe Si, Ge pe Ge etc.) şi *heteroepitaxie*, cînd natura stratului depus diferă de cea a suportului (Fe pe Si, Si pe Ge, Ge pe NaCl, Si pe Cu etc.). Uneori fenomenul de homeoepitaxie poartă şi denumirea de *autoepitaxie*, deoarece stratul epitaxial continuă structura suportului de aceeaşi natură (autocreştere a „suportului"), conform înţelesului primordial pe care l-a avut termenul de epitaxie. Stratul epitaxial diferă de suport numai prin concentraţia şi tipul impurităţilor pe care le conţine.

Actualmente, straturile subţiri epitaxiale (monocristaline) se obţin prin trei metode generale: 1) prin condensare din fază gazoasă, în vid; 2) prin reacţii chimice şi cristalizare din fază gazoasă (chemoepitaxie); 3) creşterea straturilor epitaxiale din fază lichidă.

Scanned with OKEN Scanner

3.1.2. *Creşterea epitaxială a straturilor de siliciu şi germaniu prin reducerea în hidrogen a tetraclorurilor respective*

În cazul chemoepitaxiei, straturile subţiri epitaxiale se pot obţine prin cristalizare din fază gazoasă, fie prin reducerea clorurilor (sau altor halogenuri) de Si, Ge etc., fie prin disocierea termică a unor ioduri ale materialului semiconductor folosit.

În primul caz se foloseşte de obicei tetraclorură de siliciu (sau de germaniu), transportată în fază gazoasă cu amestec de hidrogen deasupra suportului (monocristal de Si, Ge etc.) încălzit la o temperatură înaltă (cu $10 \div 100$°C sub temperatura de topire). Procesul chimic de formare a stratului epitaxial este următorul [18, 19]

$$SiCl_4 + Si + 2H_2 \rightleftarrows 4HCl + Si \swarrow \qquad 3.1.1$$

în cazul siliciului şi

$$GeCl_4 + Ge + 2H_2 \rightleftarrows 4HCl + Ge \swarrow$$

în cazul germaniului [7, 18].

În figura 3.1 este reprezentată schema de principiu a unei instalaţii pentru creşterea straturilor epitaxiale prin reacţie din fază gazoasă [19 ÷ 22].

De obicei tetraclorura de siliciu (sau germaniu) se prezintă sub forma unui lichid care, chiar la temperatura camerei, are o presiune de vapori mare. Pentru a mări în mod convenabil această presiune de vapori se încălzeşte rezervorul care conţine tetraclorura (fig. 3.1), pînă cînd se obţine debitul dorit. Vaporii de tetraclorură sînt dirijaţi printr-o conductă pînă la zona de creştere a stratului epitaxial, iar prin altă conductă se introduce hidrogen (fig. 3.1). Camera de reacţie este construită din sticlă de cuarţ răcită cu apă în exterior. Suportul se aşază pe un soclu de grafit, încălzit cu ajutorul unui inductor de înaltă frecvenţă.

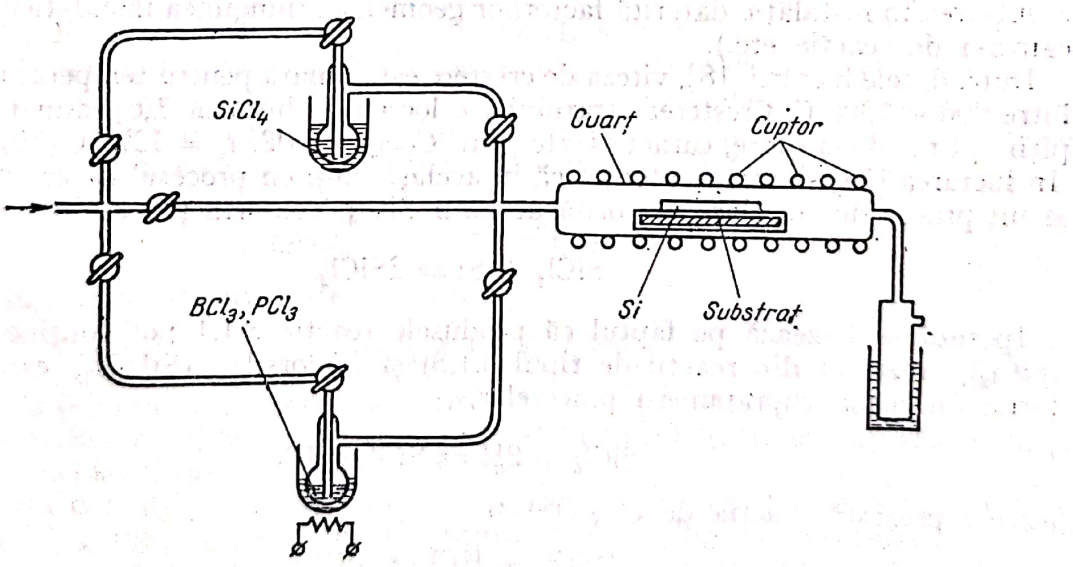


Fig. 3.1

Suportul din monocristal trebuie să fie foarte bine şlefuit şi decapat, după care este degazat în atmosferă de hidrogen la o temperatură ridicată ($\sim 1250 \div 1300$°C pentru siliciu). Viteza de creştere a stratului epitaxial poate fi reglată variind temperatura suportului (temperatura la care are loc reacţia), compoziţia $SiCl_4 : H_2$ (sau $GeCl_4 : H_2$), vitezele de curgere a gazului inert şi a tetraclorurii şi timpul de

Scanned with OKEN Scanner

condensare. Pentru a conferi stratului epitaxial un anumit tip de conductibilitate, în tetraclorura de siliciu (germaniu) se introduc apriori impuritățile necesare.

În figura 3.2 este reprezentată variația vitezei de creștere a straturilor epitaxiale de siliciu prin reducerea tetraclorurii, în funcție de temperatura de depunere (a

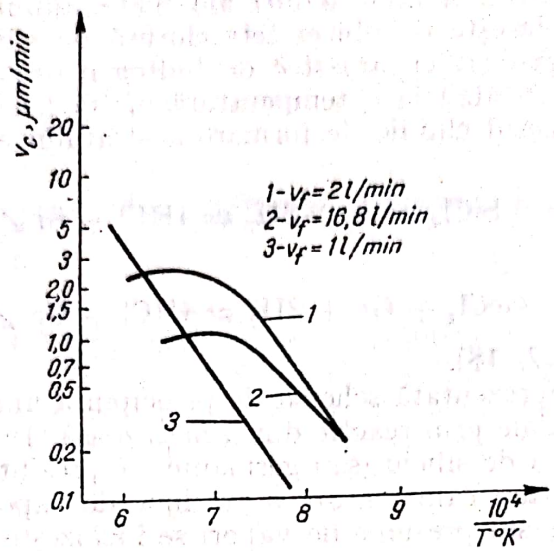


Fig. 3.2

suportului) [18, 24, 25, 26]. Se observă clar dependența vitezei de creștere atît de temperatura suportului, cît și de viteza fluxului de gaz [24]. Trebuie să aibă în vedere faptul că viteza fluxului (consumul) de gaz poate să difere de cea măsurată la intrarea în instalație datorită factorilor geometrici (lungimea instalației, diametrul camerei de reacție etc.).

După datele lucrării [18], viteza de creștere este liniară pentru temperaturi cuprinse între 900 și 1300°C. Creșterea stratului are loc cu o viteză de 1,6 μ/min pentru condiții optime de creștere, caracterizate prin: $C_{SiCl_4} = 0{,}02$, $t_s = 1270$°C și $v_f = 1$ l/min. În lucrarea [18] se atrage atenția că în același timp cu procesul de creștere are loc și un proces de corodare, datorită acțiunii $SiCl_4$, conform procesului

$$SiCl_4 + Si \rightleftarrows 2SiCl_2. \qquad 3.1.3.$$

Ipoteza se bazează pe faptul că produsele reacție 3.1.1 pot conține polimerul $(SiCl_2)_n$ (rezultat din reacții de tipul 3.1.3) și triclorsilan ($SiHCl_3$) care se poate forma în urma suprapunerii proceselor,

$$SiCl_4 + 2H \rightleftarrows Si + 4HCl \qquad 3.1.4$$

(care reprezintă reacția de creștere) și

$$SiCl_2 + HCl \rightleftarrows SiHCl_3. \qquad 3.1.5$$

Creșterea epitaxială (izoepitaxie) a germaniului prin reducerea cu hidrogen a clorurii $GeCl_4$ poate avea loc într-o gamă largă de variație a condițiilor experimentale: $t_s = 600 \div 900$°C, $v_f = 0{,}2 \div 3$ cm/s; concentrația $GeCl_4$ în amestecul inițial corespunde tensiunii de vapori (de Ge) cuprinsă între 3 torr și 10^{-7} torr [19, 27]. Cu toate acestea, straturi bune, fără defecte, se pot obține în condiții de creștere cu limite mult mai înguste.

Scanned with OKEN Scanner

Dependența în funcție de concentrație și de temperatura de condensare, a vitezei de creștere a straturilor epitaxiale de germaniu, este redată în figura 3.3. Din figură se observă că, în general, viteza de creștere a stratului se mărește cu creșterea tem-

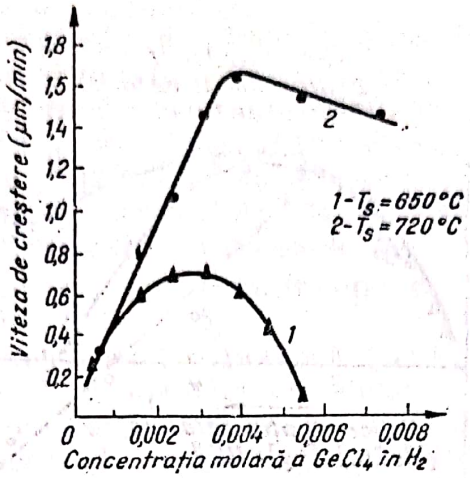


Fig. 3.3

peraturii suportului, dar maximul ei se obține pentru o altă valoare (mai mare) a concentrației molare a $GeCl_4$ în H_2[28]. Cu toate acestea, variația vitezei de creștere a stratului de germaniu, în funcție de temperatură, de concentrație, sau de alți factori, are un caracter mai complex decît în cazul straturilor epitaxiale de siliciu [23, 29].

Și în cazul creșterii epitaxiale a germaniului se observă fenomenul de corodare a suportului, mai ales pentru temperaturi mai mari ale suportului și pentru concentrații mari de $GeCl_4$. Deja pentru temperatura de 880°C se remarcă corodarea suportului [30]. Pentru concentrații mari de $GeCl_4$ și $t_s \approx 750$°C, suprafața suportului se acoperă cu o depunere amorfă [27]. Se poate presupune că și în cazul germaniului are loc un proces analog de corodare, produs de cauze similare celor întîlnite în cazul creșterii straturilor de siliciu. Conform acestei ipoteze, odată cu mărirea concentrației $GeCl_4$ în amestec, la temperaturi suficient de mari, în același timp cu reacția de reducere

$$GeCl_4 + H_2 \rightleftarrows GeCl_2 + 2HCl. \qquad 3.1.6$$

are loc, în condiții determinate, și reacția

$$GeCl_4 + Ge \rightleftarrows 2GeCl_2, \qquad 3.1.7$$

datorită interacției cu suportul de germaniu.

Cînd reacția 3.1.7 (favorizată de concentrații mari ale amestecului) are loc în sens direct, atunci suportul este puternic corodat [23, 27].

Influența dopării controlate cu impurități asupra vitezei de creștere a straturilor epitaxiale de germaniu a fost studiată, printre alții, de Stepanova și colaboratorii [31]. Rezultatele cercetării sînt reprezentate în figura 3.4. După cum se vede din figură, viteza de creștere scade prin doparea germaniului cu fosfor (pentru conferirea caracterului donor) și crește în cazul germaniului dopat cu bor (pentru obținerea straturilor de tip p). Doparea s-a făcut prin adăugarea PBr_3 (impuritate donoare) sau BBr_3 (impuritate acceptoare) în $GeCl_4$ în rapoartele:

$$\frac{PBr_3}{GeCl_4} = 10^{-3}, \quad \frac{BBr_3}{GeCl_4} = 8 \cdot 10^{-3}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Mărirea vitezei de creștere a stratului dopat cu bor se poate explica prin reducerea suplimentară a tetraclorurii de germaniu de către bor, conform reacției

$$3GeCl_4 + 4B \rightarrow 4BCl_3 + 3Ge. \qquad 3.1.8$$

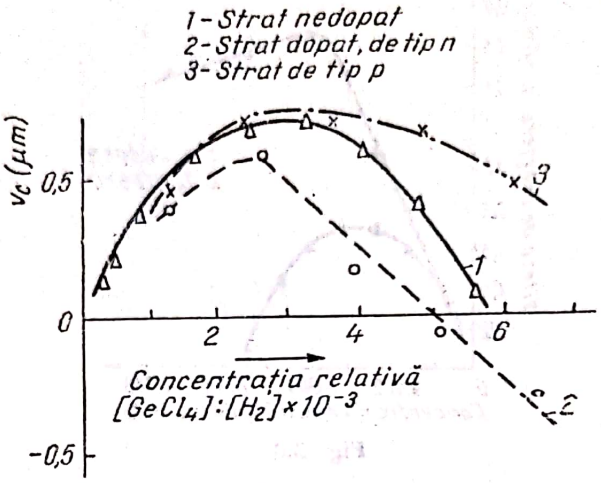


Fig. 3.4

Caracterul general al dependenței vitezei de creștere a stratului epitaxial de germaniu impurificat (cu P sau B) rămîne neschimbat, așa cum se vede din figura 3.4. Cu creșterea concentrației $GeCl_4$ în H_2 se observă o corodare mai rapidă a germaniului, sub acțiunea gazului, corodare provocată de amestecul $GeCl_4 - PBr_3$ (în cazul dopării cu P). Este interesant de menționat faptul că amestecul $PBr_3 - H_2$ nu corodează, corodarea avînd loc dacă în același timp participă și $GeCl_4$.

Din cele arătate reiese că procesul creșterii epitaxiale reactive din fază gazoasă este deosebit de complex, relevînd particularități speciale pentru fiecare substanță luată în parte. Există însă și legități generale care se referă mai ales la necesitatea temperaturii mari de reacție, la puritatea extremă a factorilor de reacție, a gazelor, la natura, curățenia și perfecțiunea structurală a suportului etc. [22, 23]. În particular, pregătirea și calitatea suportului prezintă o importanță deosebită. Pentru a obține straturi epitaxiale cît mai perfecte se impune ca suportul monocristalin să conțină un număr minim de dislocații sau alte defecte structurale. Baza de susținere a suportului prezintă de asemenea mare importanță. În cazul folosirii grafitului, datorită încălzirii este posibilă formarea diferitelor carburi la locul de contact cu suportul de siliciu (sau germaniu). Mai mult, la temperaturi înalte, grafitul se gazează puternic. Pentru a limita efectul de impurificare introdus în postamentul de grafit, acesta este acoperit cu siliciu, cu carbură de siliciu, sau cu cuarț. Cel mai bun postament pentru suportul de siliciu este însăși siliciul de rezistență mare, tratat termic în prealabil [23].

Mecanismul de formare a straturilor epitaxiale prin creștere reactivă din fază gazoasă a fost studiat (mai ales pentru siliciu și germaniu) în numeroase lucrări [7, 25, 32 ÷ 40]. Cercetările teoretice sînt bazate, în majoritatea cazurilor, pe datele despre caracteristicile termodinamice ale sistemului siliciu (germaniu) — halogen — hidrogen și sînt efectuate în ipoteza caracterului cvasistaționar al transportului de gaz [34, 35].

Deși există un număr mare de cercetări experimentale și teoretice asupra creșterii epitaxiale reactive din fază gazoasă, prin descompunerea tetraclorurilor de siliciu și germaniu, mecanismul exact al fenomenelor care au loc în procesul de creștere

Scanned with OKEN Scanner

nu este pe deplin elucidat. Fără îndoială că este vorba de un proces eterogen, care poate fi analizat prin considerarea compoziției de echilibru a fazei gazoase în sistemul Si — Cl — H, dar nu se poate preciza încă în ce stadiu are loc reacția chimică de descompunere a halogenurii: la suprafața cristalului pe suport, sau în fază gazoasă în imediata vecinătate a suportului?

Există desigur diverse variante de abordare a descrierii procesului de descompunere a halogenurii și de depunere a siliciului (germaniului) pe suport. Una din variantele luate în considerare de cercetători constă în aceea că reacția de descompunere are loc în apropierea suportului, obținîndu-se o cantitate mare de vapori de siliciu care se depune pe suport. În această variantă, cristalizarea siliciului apare ca un proces de cristalizare din fascicul molecular ca în evaporarea în vid, deci pot fi aplicate considerațiile teoretice de la procesele de evaporare și condensare în vid.

O a doua variantă consideră că procesul decurge ca o reacție eterogenă catalitică după următoarele stadii [24, 41 ÷ 45]:

1) Transportul substanțelor care acționează ($SiCl_4$, H_2) pînă la suport.
2) Adsorbția substanțelor pe suprafața suportului.
3) Reacția sau seria de reacții chimice pe suprafața suportului.
4) Desorbția unor produse de reacție (în special HCl).
5) Transportul acestor produse de la cristal către fluxul principal.
6) Cristalizarea substanței (unirea atomilor la suport, în vederea creșterii cristalului).

Unii cercetători consideră că, în cazul analizat, fazele 3 și 6 au loc simultan, adică reacția la suprafață și creșterea propriu-zisă a cristalului se produc simultan [41]. De asemenea, se poate considera că procesele 2, 3, 4 și 6, care au loc la suprafața suportului, depind în mare măsură de temperatură, dar nu depind de viteza fluxului de gaz [24].

A treia variantă este de fapt o combinație a primelor două [45, 46]. Conform acestei variante există două domenii de temperatură pentru care reacțiile au loc în mod diferit. La temperaturi mai mici decît o *temperatură* numită *„critică"*, are loc reacția catalitică cu stadiile caracteristice descrise mai sus. Pentru temperaturi mai mari decît temperatura „critică" se observă separarea siliciului (germaniului) în fază gazoasă, adică reacția de descompunere are loc în fază gazoasă, în apropierea suportului, conform primei ipoteze. În plus, se consideră că vaporii de siliciu (germaniu) se află într-o stare suprasaturată, astfel încît *germenii de creștere* apar chiar în fază gazoasă, după care se unesc în agregate mari sub formă de picături de substanță suprarăcită și apoi cad pe suport cristalizîndu-se brusc sub acțiunea temperaturii mai joase a acestuia. Alți autori, de exemplu Li[47], consideră că picăturile de siliciu se formează direct pe suprafața suportului de siliciu și pot exista un timp mai lung din cauza impurităților eutectice pe care le conțin și care au un punct de topire inferior temperaturii de creștere.

Cisteakov [48] a studiat mult procesele de creștere epitaxială introducînd unele puncte de vedere interesante și îndrăznețe. El consideră că procesul creșterii autoepitaxiale are loc după schema vapori — lichid — solid (VLS). De asemenea, el ia în considerare două regiuni de temperatură: regiunea temperaturilor joase (sub cea „critică") și regiunea temperaturilor înalte (peste cea „critică"). La temperaturile joase are loc reacția catalitică cu stadiile cunoscute și descrise mai sus. La temperaturile înalte (peste cea „critică"), procesul de creștere epitaxială este mult mai complex, decît simplul proces VLS descris în alte lucrări, de exemplu în [47, 49, 50]. După Cisteakov, la temperaturi înalte, datorită impurităților, la suprafața stratului care crește se formează o peliculă lichidă de fază sticloasă și anume *faza eutectică* ternară siliciu-oxigen-impurități. Atunci fazele de creștere a stratului

Scanned with OKEN Scanner

epitaxial sînt condiționate de proprietățile și de starea acestei pelicule lichide. Astfel, grosimea acestei pelicule se schimbă cînd are loc tranziția de la regimul de creștere la regimul de corodare (fig. 3.5). Din figura 3.5 se observă că există două

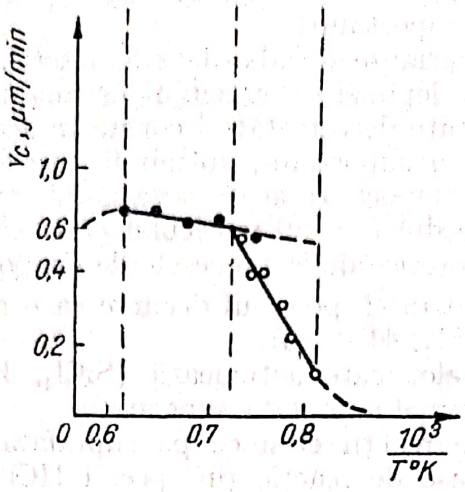


Fig. 3.5

cotituri bruște ale curbei vitezei de creștere la temperaturile 1075 ± 5°C și respectiv 1130 ± 5°, care, după cum arată autorii [48], sînt foarte apropiate de temperaturile corespunzătoare eutecticelor binare ale sistemelor Si — As și respectiv Si — P. Ori, se știe că în procesul de creștere epitaxială, în siliciu (sau germaniu), se introduc asemenea impurități pentru dopare; după cum arată Cisteakov, există multe căi prin care pot pătrunde numeroase impurități în camera de reacție, printre care rolul cel mai important îl joacă oxigenul, răspunzător de pelicula lichidă care apare la suprafața stratului în creștere [48].

După părerea noastră mecanismul descris în varianta a treia, bazat pe ipoteza celor două domenii de temperatură despărțite prin temperatura „critică", este mecanismul cel mai plauzibil pentru descrierea procesului de creștere epitaxială reactivă. Oricum, trebuie să se țină seama, după cum se va arăta mai departe, și de influența *centrelor active* și a altor factori care depind de natura și de starea suportului. Pelicula lichidă de natură sticloasă prezentă la suprafața stratului, peliculă căreia Cisteakov îi dă o importanță deosebită [48], se poate forma prin unirea „picăturilor eutectice", care apar, în număr crescînd, la suprafața suportului. Oricum ni se pare puțin exagerată prezența „masivă" a urmelor de oxigen în camera de reacție astfel încît să formeze o peliculă eutectică de tipul siliciu-oxigen-impurități; mai plauzibilă pare ipoteza formării eutecticelor binare de tipul siliciu-impurități, oxigenul fiind considerat ca o impuritate oarecare (bineînțeles, ignorînd acțiunea puternic reactivă la temperaturi ridicate).

3.1.3. *Alte procedee de creștere epitaxială reactivă din fază gazoasă*

Folosirea halogenurilor pentru creșterea epitaxială a straturilor subțiri semiconductoare este foarte răspîndită. Pe lîngă metoda reducerii tetraclorurilor de siliciu sau germaniu, se mai folosesc și alte procedee de reducere sau de descompunere a halogenurilor diferitelor materiale semiconductoare. Dintre cele mai mult folosite se pot menționa procedeul de reducere a tetraiodurilor ori tetrabromurilor de siliciu sau germaniu, disocierea termică a *silanului*, *triclorsilanului* (în cazul straturilor epitaxiale de siliciu), disocierea termică a iodurilor de germaniu și siliciu etc.

Scanned with OKEN Scanner

Descompunerea termică a silanului SiH_4 a fost folosită pentru creșterea epitaxială a siliciului încă din anii 1962 ÷ 1964 [51 ÷ 53]. Rezultate interesante au obținut, prin folosirea și dezvoltarea acestei metode, Chu și Gruber în anii 1966—1967 reușind să crească straturi epitaxiale de mare suprafață [54, 55]. În aceste experiențe se folosesc suporturi de siliciu cu o orientare dată a căror suprafață este în prealabil curățată în atmosferă de hidrogen la temperaturi înalte (~1260°C). După răcirea suportului se face vid înaintat (~16^{-6} torr) și suportul este din nou încălzit, treptat, pînă la temperatura de disociere termică (piroliză) a silanului [51]. Creșterea orientată a fost observată pentru temperaturi cuprinse între 920°C și 1260°C, pentru presiuni ale silanului de aproximativ 1 torr. În intervalul 950 ÷ 1100°C viteza de creștere a stratului avea o dependență exponențială în funcție de temperatură (fig. 3.6). Din figura 3.6 se observă că energia de activare a procesului este de ordinul a 37 ± 1 kcal/mol [51]. Mai jos de 950°C viteza de creștere este foarte mică.

Charig și Joyce [56] au crescut straturi subțiri epitaxiale de siliciu prin reducerea cu hidrogen a triclorsilanului ($SiHCl_3$). Modul de purificare a suportului în hidrogen, precum și regimul de creștere este analog cu cel de la descompunerea silanului. Dependența vitezei de creștere a stratului în funcție de temperatură este redată în figura 3.7. Măsurările sînt făcute pentru valori constante ale vitezei fluxului de hidrogen și ale presiunii parțiale a triclorsilanului. O micșorare evidentă a vitezei de creștere se observă pentru o temperatură a suportului de circa 1220°C. Autorii [56] consideră că peste această temperatură valoarea chemoadsorbției pe suprafețele {110} ale suportului (acestea sînt suprafețele pentru creșterea epitaxială) se micșorează mult, datorită evaporării secundare, micșorării numărului de centre active de pe suprafața suportului etc.

Din ioduri de siliciu sau germaniu, pot fi obținute straturi subțiri epitaxiale prin disocierea termică a iodurilor, conform reacțiilor:

$$SiI_4 \rightleftarrows 2I_2 + Si\downarrow, \qquad 3.1.9$$

$$GeI_4 \rightleftarrows 2I_2 + Ge\downarrow. \qquad 3.1.10$$

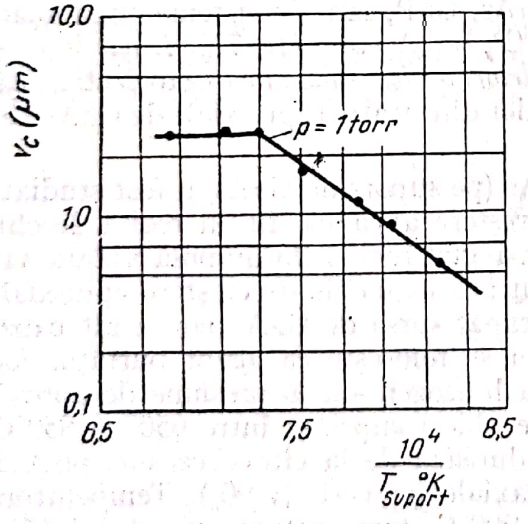


Fig. 3.6

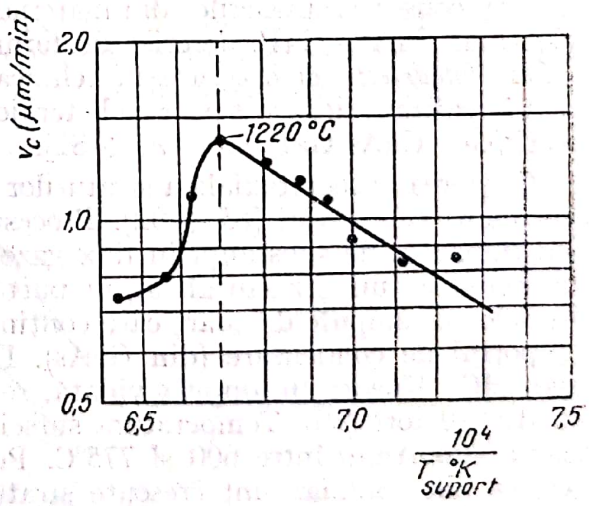


Fig. 3.7

Procesul de creștere a straturilor epitaxiale de germaniu prin disocierea termică a iodurilor GeI_4 și GeI_2 a fost patentat încă din 1951 [57]. Studiile experimentale și teoretice în această direcție au fost continuate și perfecționate de mulți cercetători [38, 58 ÷ 68].

Scanned with OKEN Scanner

Metoda de creștere epitaxială prin descompunerea iodurilor se bazează pe faptul că pentru o cantitate dată de iodură, într-o reacție de tipurile 3.1.9 sau 3.1.10, odată cu scăderea temperaturii echilibrul se deplasează spre dreapta; apare astfel posibilitatea transportului de siliciu sau germaniu din domeniul temperaturilor înalte în domeniul de condensare, caracterizat printr-o temperatură mai mică. Spre deosebire de procedeul reducerii în hidrogen al tetraclorurilor, care avea loc în proces deschis, procesul disocierii iodurilor este de obicei, un proces închis: produsele de reacție circulă permanent între domeniile cu diferite temperaturi. Acest procedeu de creștere a straturilor epitaxiale are unele avantaje evidente în comparație cu alte metode de creștere epitaxială. Astfel, puritatea stratului condensat depinde foarte puțin de puritatea gazului, care, în cazul proceselor deschise (al reducerii clorurilor sau altor halogenuri), trebuie să fie de puritate cît mai înaltă. De asemenea iodul folosit nu trebuie să fie neapărat de mare puritate. Întrucît procesul are loc la temperaturi nu prea înalte (400÷600°C), difuzia impurităților este redusă, ceea ce permite un ușor control al impurităților introduse în strat. Faptul că se lucrează la temperaturi nu prea mari face ca această metodă să fie deosebit de accesibilă.

3.2. Straturi subțiri epitaxiale ale compușilor semiconductori

3.2.1. *Straturi subțiri epitaxiale ale compușilor* $A^{III}B^{V}$

Straturile subțiri epitaxiale ale compușilor semiconductori sînt studiate intens datorită aplicațiilor pe care aceste straturi le au în diferite domenii ale științei și tehnicii, în special în microelectronică sau în construcția *bateriilor solare*, a *detectoarelor de radiații*, în *tensometrie*, în *optoelectronică* etc. Perspectivele largi de folosire în microelectronică a straturilor epitaxiale ale compușilor de tipul $A^{III}B^{V}$, au fost analizate în [69, 70]. O importanță deosebită o prezintă straturile subțiri epitaxiale pentru construcția laserilor din materiale ca GaAs, GaP, sau din sisteme cvasibinare de tipul GaAs—GaP, descrise de formula $Ga(P_xAs_{1-x})$ etc. [71÷73]. *Diode laser* și *diode fotodetectoare* necesare în tehnica *circuitelor optice integrate* (optoelectronică) pot fi realizate cu succes pe baza heterojoncțiunilor din straturi epitaxiale de GaAs/Ge, GaP/Ge, GaAs/GaP etc. [74 ÷ 81].

Creșterea autoepitaxială a straturilor de GaAs (pe suport de GaAs) a fost studiată de mulți cercetători [85 ÷ 92]. Procesul de creștere avea loc fie în regim deschis cu transport de substanță în flux gazos, fie în regim închis (în ampulă vidată sau umplută cu un gaz sau alt agent purtător). În proces închis de creștere epitaxială se folosesc ampule de cuarț care conțin la un capăt sursa de GaAs iar la alt capăt suportul de condensare (din GaAs). De obicei se folosește ca agent purtător iod sau HCl. Uneori, în ampula vidată, se adaugă hidrogen sub o presiune de aproximativ 20 torr [86]. Temperatura sursei este de obicei cuprinsă între 650° și 850°C, iar a suportului între 600 și 775°C. Procesul durează de la cîteva ceasuri pînă la cîteva zile. Similar sînt crescute straturi epitaxiale de GaP (v[90]). Temperatura sursei de GaP a fost modificată între 750 și 900°C, temperatura suportului fiind cu 100 — 200°C mai mică. Atît pentru creșterea straturilor de GaAs cît și pentru a celor de GaP, autorii [90] au folosit ca agent purtător HCl, la presiuni inițiale cuprinse între 50 și 240 torr.

Prin folosirea iodului ca agent purtător au fost obținute rezultate bune atît în proces închis (ampulă) cît și în proces deschis de creștere a straturilor epitaxiale

Scanned with OKEN Scanner

de GaAs [23, 93, 94]. Transportul substanței în acest proces are loc prin intermediul reacției:

$$4GaAs + 2I_2 \rightleftarrows 4GaI + As_4 \qquad 3.2.1$$

în regiunea sursei de GaAs (mono sau policristalin), și

$$3GaI + \frac{1}{2} As_4 \rightleftarrows 2GaAs + GaI_3 \qquad 3.2.2$$

în regiunea suportului.

Produsele reziduale As_4 și GaI_3 pot participa de mai multe ori în reacțiile de mai sus. În procesul deschis aceste produse sînt parțial îndepărtate de fluxul de gaz folosit ca agent purtător.

Variația vitezei de creștere a straturilor epitaxiale de GaAs în funcție de temperatura sursei și a suportului a fost studiată în lucrările [86, 87]. De obicei viteza de creștere a stratului în sisteme închise de creștere este mică, ceea ce face ca procesul să dureze multe ore și zile.

În sisteme deschise de creștere viteza de creștere a straturilor subțiri epitaxiale este mult mai mare, fapt care face ca metodele de creștere în sisteme deschise să fie larg folosite pentru obținerea pe scară industrială a straturilor epitaxiale ale compușilor $A^{III} B^{V}$, cît și a altor tipuri de semiconductori, metale, dielectrici etc.

O metodică eficace de creștere a straturilor epitaxiale de GaAs în proces iodic deschis este descrisă de Rubailo și col. [95]. Ca în orice proces de creștere epitaxială, reproductibilitatea experiențelor este condiționată de: a) starea suprafeței suportului; b) parametrii fazei gazoase; c) influența detaliilor instalației asupra fazei gazoase. Pentru a asigura un grad constant de suprasaturație în zona de cristalizare este necesară îndeplinirea următoarelor condiții: a) atingerea echilibrului între fazele solidă și gazoasă în zona sursei; b) constanța temperaturilor în toate regiunile de lucru; c) constanța fluxului de gaz.

Ca agent purtător se folosește de obicei hidrogen saturat cu iod. Viteza fluxului este de obicei mai mică de 5 l/oră [95]. În unele lucrări [96, 97], în loc de hidrogen ca agent purtător s-a folosit heliul. Temperaturile folosite în procesele iodice deschise de creștere a straturilor diferiților compuși de tipul $A^{III} B^{V}$ sînt de 830—850°C pentru sursă și 760—790°C pentru suport. Un tabel cu diferite condiții de creștere a straturilor epitaxiale ale compușilor $A^{III} B^{V}$, este redat în lucrarea [23], p. 314.

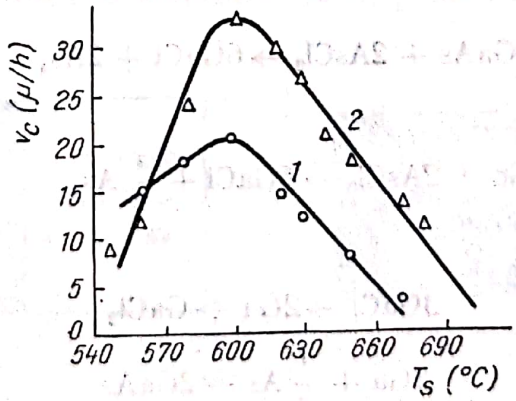


Fig. 3.8

Variația vitezei de creștere a straturilor epitaxiale de GaAs în funcție de temperatura suportului, în cazul creșterii epitaxiale în proces deschis, cu iodul agent purtător, este redată în figura 3.8.

De remarcat că viteza de creștere epitaxială pe fața (111) a suportului (curba 2) este mai mare decît pe fața ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) (curba 1) a suportului de GaAs [98]. Creșterea epitaxială are loc pentru temperaturi $T_s > 580°C$ în condițiile următoare: $v_{H_2} = 10$ l/h (~ 1 cm/s), $p_{I_2} = 1{,}5$ torr, $T_{sursă} = 1000°C$. Viteza de creștere depinde și de alți parametrii ai procesului, cum sînt: presiunea iodului, viteza fluxului de gaz, durata procesului, gradul de dopare (impurificare) etc. [99—101].

În multe laboratoare se folosește tehnica creșterii epitaxiale a compușilor prin sinteza elementelor componente. În acest caz, în locul unei surse care conține compusul (de ex. GaAs) se folosesc două fluxuri gazoase purtătoare care aduc în zona de reacție elementele componente în stare foarte pură. De exemplu, pentru GaAs, există mai multe variante de reacții care conduc la sinteza materialului sub formă de strat epitaxial; cîteva din cele mai importante vor fi menționate mai jos. De obicei se folosesc clorurile de galiu sau arsen, precum și acidul clorhidric. Ca agent purtător se utilizează hidrogenul:

1) *Transportul GaAs (Ga) cu ajutorul $AsCl_3$*, metodă simplă și mult utilizată. Deasupra galiului topit sau arseniurii de galiu în stare solidă se trece un flux de hidrogen saturat cu $AsCl_3$. Transportul de la sursă la suport se face conform reacțiilor:

$$GaCl_3 + 2Ga \rightleftarrows 3GaCl, \qquad 3.2.3$$

pentru galiu, sau

$$3GaCl + \frac{1}{2}As_4 \rightleftarrows GaCl_3 + 2GaAs \qquad 3.2.4$$

pentru arsen.

Reacțiile au loc de la dreapta spre stînga în regiunea sursei și invers în regiunea suportului. Arsenul este transportat sub formă pură. Detalii asupra acestei metodici se găsesc în [103, 104].

2) *O metodă de sinteză a GaAs* din $GaCl_3$ și As_4 este descrisă în [105]. Fluxul de hidrogen trece peste două surse conectate în paralel, conținînd $GaCl_3$ și respectiv As, după care se întîlnesc în camera de reacție. Temperatura de reacție, la intrarea în camera de reacție, este de 1000°C, după care scade pînă la $665 \div 670°$ în regiunea suportului.

3) *Alte reacții posibile de sinteză a GaAs*, folosite în tehnica epitaxială, sînt:

$$6GaAs + 2AsCl_3 \rightarrow 6GaCl + 2As_4 \qquad 3.2.5$$

și

$$6Ga + 2AsCl_3 \rightarrow 6GaCl + \frac{1}{2}As_4 \qquad 3.2.6$$

în regiunea sursei, și

$$3GaCl \rightarrow 2Ga + GaCl_3 \qquad 3.2.7$$

$$2Ga + \frac{1}{2}As \rightarrow 2GaAs \qquad 3.2.8$$

în regiunea suportului [105, 106].

4) În lucrarea [107] este descrisă *metodica de obținere a GaAs* în sistemul:

$$GaCl_3 - AsCl_3 - H_2, \qquad 3.2.9$$

Scanned with OKEN Scanner

adică din $GaCl_3$ și $AsCl_3$ transportate în camera de reacție cu ajutorul fluxului de hidrogen [107].

Burmeister și Green [108] au crescut straturi epitaxiale de B_6P prin sinteză din BBr_3 și PH_3. Sinteza B_6P pe suporturi din același material a fost făcută în urma combinării BBr_3 cu fosforul obținut prin reducerea fosfinei PH_3. Temperatura suportului a fost de 1250°C, viteza de creștere fiind de aproximativ 0,7 μ/min, pentru o viteză de transport a B și P de ordinul a $2 \cdot 10^5$ mol/min. Pe cristale de B_6P s-au obținut straturi monocristaline (autoepitaxie) de $10 \div 40\,\mu$. În schimb, pe suporturi de altă natură (heteroepitaxie) cum ar fi Si, MgO sau α-Al_2O_3 s-au obținut straturi policristaline de B_6P.

Creșterea heteroepitaxială a straturilor subțiri ale compușilor A^{III} B^{V} a fost studiată în foarte multe lucrări [74, 92, 109 ÷ 112]. În aceste cercetări au fost crescute, straturi de tipul GaAs/Ge, GaAs/GaSb, InAs/GaAs, GaAs/GaP etc., în proces închis, cu iodul agent purtător.

În proces deschis, cu același agent purtător, au fost crescute straturi heteroepitaxiale de tipul GaAs/Ge [113], AlP/Si, AlP/GaAs[114] etc. În majoritatea cazurilor de creștere heteroepitaxială (în proces închis sau deschis) se observă o difuzie reciprocă a atomilor stratului în suport și invers; se formează astfel un strat de tranziție a cărui natură și mecanisme de formare nu sînt încă complet clarificate [93, 113, 115]. Straturile heteroepitaxiale prezintă însă mare importanță pentru diferite aplicații practice, în special pentru realizarea heterojoncțiunilor cu proprietăți controlabile. În figura 3.9 sînt redate (după [90]) microfotografiile unei heterojoncțiuni obținute prin creșterea heteroepitaxială a GaAs pe Ge și a unei heterojoncțiuni GaP/GaAs[90].

O mare importanță, în special pentru construcția laserilor, o prezintă straturile subțiri epitaxiale ale soluțiilor solide a diferiților compuși semiconductori. În acest scop, cel mai interesant și mai studiat este amestecul soluțiilor solide de GaAs-GaP. De obicei formula unui asemenea amestec pseudobinar se scrie $Ga(P_xAs_{1-x})$, în care x variază între 0 și 1. S-a constatat că lărgimea zonei interzise în soluțiile solide $Ga(P_xAs_{1-x})$ variază în tot intervalul de concentrații. În particular, radiația emisă de laserii construiți pe aceste soluții solide variază în concordanță cu variația lărgimii zonei interzise, de la 1,37 eV (pentru GaAs) pînă la 2 eV (pentru amestecul 50%GaAs—50%GaP).

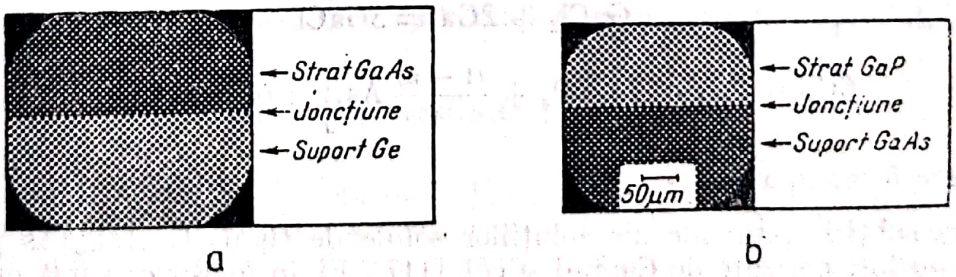


Fig. 3.9

Straturile epitaxiale monocristaline ale soluțiilor $Ga(P_xAs_{1-x})$ au fost studiate de Ku[91], precum și de alți cercetători. Ku a folosit ca surse amestec de GaAs și GaP în proporție determinată, cu impurități de Sn, Se și Te. Procesul ales a fost procesul iodic închis, datorită faptului că în acest proces creșterea epitaxială are

loc la temperaturi relativ mici (cca 650°C). Reacţiile din reactor sînt însă mult mai complexe [91],

$$2x\underset{(solid)}{GaAs} + 2(1-x)\underset{(solid)}{GaP} + \underset{(gaz)}{I_2} \xrightarrow{k_1} \frac{1}{2}x\underset{(gaz)}{As_4} + \frac{1}{2}(1-x)\underset{(gaz)}{P_4} + 2\underset{(gaz)}{GaI} \quad 3.2.10$$

concurînd cu reacţia

$$3\underset{(gaz)}{GaI} + \frac{1}{2}x\,As_4 + \frac{1}{2}(1-x)\underset{(gaz)}{P_4} \xrightarrow{k_2} GaI_3 + 2x\underset{(solid)}{GaAs} + 2(1-x)\underset{(solid)}{GaP}. \quad 3.2.11$$

Ambele reacţii au loc în zona sursei. În zona suportului are loc reacţia

$$x\underset{(gaz)}{As_4} + (1-x)\underset{(gaz)}{P_4} + 4\underset{(gaz)}{GaI} \xrightarrow{k_3} 4\underset{(solid)}{Ga(As_xP_{1-x})} + 2\underset{(gaz)}{I_2}. \quad 3.2.12$$

Studiind variaţia perioadei reţelei în funcţie de concentraţia moleculară a componentelor în soluţie, Ku a constatat că această perioadă variază liniar de la $a = 5{,}65$ Å, pentru GaAs pînă la $a = 5{,}45$ Å, pentru GaP. Straturile dopate cu Sn, Se sau Te erau de tip n, cu concentraţii de respectiv $5 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} (dopate cu Sn), $3 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} (pentru Se) şi $7{,}8 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} (pentru Te). Mobilitatea purtătorilor în soluţiile $Ga(P_xAs_{1-x})$, varia foarte puţin în comparaţie cu cea din GaAs pur.

Black şi Ku [116] au crescut straturi epitaxiale ale soluţiilor GaAs-AlAs. De obicei concentraţia AlAs era mai mică de 40%. Creşterea s-a făcut în proces închis în atmosferă de hidrogen. Concentraţia purtătorilor în aceste probe varia între $1{,}8 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} şi $7 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}, iar mobilitatea purtătorilor (electroni) între 165 şi 670 cm^2/V s [116].

Creşterea straturilor epitaxiale ale soluţiilor solide $Ga(P_xAs_{1-x})$ în proces deschis a fost studiată tot de Ku şi Black [71]. Sinteza soluţiei solide $Ga(P_xAs_{1-x})$ a fost făcută în sistem deschis prin interacţia $AsCl_3$ şi PCl_3 cu GaAs şi Ga. Transportul substanţei în cazul folosirii sursei de GaAs are loc, în general, conform reacţiilor [71]: În regiunea sursei:

$$4GaAs + 2[nPCl_3 + (1-n)\,AsCl_3] \rightarrow 3GaCl + GaCl_3 + As_4 + 2\left[\frac{n}{4}P_4 + \frac{(1-n)}{4}As_4\right]; \quad 3.2.13$$

în regiunea suportului au loc reacţiile:

$$GaCl_3 + 2Ga \rightleftarrows 3GaCl \quad 3.2.14$$

$$6Ga + As_4 + 2\left[\frac{n}{4}P_4 + \frac{(1-n)}{4}As_4\right] \rightarrow 6Ga(P_xAs_{1-x}). \quad 3.2.15$$

În aceste formule $x = \frac{n}{3}$.

Straturi subţiri epitaxiale ale soluţiilor solide de tipul $(Ga_xIn_{1-x})As$ pe cristale de GaAs au fost crescute de Conrad şi col. [117]. Ei au folosit ca sursă un amestec de GaAs — InAs. Viteza de creştere se micşora odată cu creşterea concentraţiei indiului în aliaj. Pe lîngă metodele generale de creştere epitaxială sau heteroepitaxială a straturilor compuşilor $A^{III}B^{V}$ sau soluţiilor lor solide, metode schiţate mai sus, mai există încă numeroase variante legate de natura şi modul de pregătire a surselor, de agentul purtător, de geometria sistemului, de regimul energetic, de metodologia şi de gradul de dopare etc.

Scanned with OKEN Scanner

3.2.2. *Straturi subțiri epitaxiale ale altor compuși semiconductori*

Pe lîngă straturi epitaxiale ale compușilor $A^{III}B^{V}$ obținute prin creștere epitaxială reactivă în fază gazoasă, prin metode similare au fost obținute straturi epitaxiale și ale altor compuși semiconductori cum sînt compuși de tipul $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ etc. În cele ce urmează vor fi menționate numai unele exemple mai importante de creștere epitaxială reactivă din fază gazoasă a straturilor compușilor binari de tipul $A^{II}B^{VI}$ și $A^{IV}B^{VI}$.

Straturi subțiri de ZnTe au fost crescute pe monocristale de CdS (creștere heteroepitaxială), precum și invers: straturi epitaxiale de CdS au fost crescute pe monocristale de ZnTe, de către Aven și Garwaki [80]. Ei au realizat astfel diode cu heterojoncțiuni p-n pe aceste materiale, ale căror caracteristici erau deosebit de interesante.

Straturi epitaxiale ale altor compuși de tipul $A^{II}B^{VI}$ cum sînt ZnSe, CdTe etc. au fost crescute heteroepitaxial pe suporți din diferite materiale. Astfel, Alferov și col. [112] au crescut straturi epitaxiale de CdTe pe GaAs, iar Yamato și Arizumi [118, 119], au crescut straturi epitaxiale de ZnSe pe Ge. De exemplu, pentru CdTe, condițiile de creștere constau în următoarele: în proces iodic închis CdTe/GaAs era depus pe suporturi încălzite la $650 \div 725°C$, temperatura sursei fiind de aproximativ 800°C. Concentrația inițială a iodului era $C_{I_2} = 0{,}05 \div 0{,}3$ mg/cm³.

În proces deschis au fost crescute straturi epitaxiale de ZnS [121] și ZnSe [122]. Astfel, straturile epitaxiale de ZnSe au fost crescute pe planele {111} ale GaAs în următoarele condiții [122]: temperatura sursei $\approx 600 \div 740°C$, temperatura suportului $\approx 570 \div 610°C$, $v_{HCl} = 1$ cm³/min și $v_{H_2} = 20$ cm³/min; în aceste condiții viteza de creștere a stratului variază între 1 și 5 μ/h [122].

Transportul ZnSe se face conform reacției

$$ZnSe + 2HCl \rightleftarrows ZnCl_2 + H_2Se. \qquad 3.2.16$$

Disocierea H_2Se la $t_s = 600°C$ este foarte mică, astfel încît în strat nu apare seleniu nestoechiometric. S-a constatat că o creștere epitaxială accentuată are loc pentru $t_s > 585°C$.

Alte date asupra creșterii epitaxiale a straturilor de ZnS și CdS se găsesc în lucrările [123] și respectiv [124, 125].

Mai există și unele metode speciale de creștere epitaxială a compușilor semiconductori, cum ar fi creșterea epitaxială (în special a GaAs) în regim de transport cu vapori de apă [126, 127] sau creșterea epitaxială din fază lichidă (din soluții sau din topitură) [70, 128, 129].

Reacția de bază pentru creșterea epitaxială cu transport în vapori de apă este [126, 127],

$$2GaAs + H_2O \rightleftarrows Ga_2O + \frac{1}{2}As_4 + H_2. \qquad 3.2.17$$

Ea decurge de la stînga la dreapta în regiunea sursei și de la dreapta la stînga în regiunea suportului. În prezența vaporilor de apă hidrogenul poate lipsi ca agent purtător (reacția poate avea loc în vid), dar în acest caz straturile epitaxiale nu sînt omogene, conțin mult galiu în plus etc. Condițiile de creștere a straturilor de GaAs cu o viteză de $(4{,}8 \div 90)$ μ/h sînt următoarele [130]: GaAs este crescut pe fețele $\{\overline{111}\}$ ale suportului, pentru temperaturi ale sursei de 1050 și 1100°C, iar ale suportului de 1000 și 1050°C, $p_{H_2O} = (0{,}0003 \div 0{,}006)$ atm și $v_{H_2} = (300 \div 600)$ cm³/min.

Straturi epitaxiale de PbS pe suport de Ge au crescut Davis și Norr [131], din soluție la temperatura camerei. Majoritatea altor materiale obținute sub formă

Scanned with OKEN Scanner

de straturi epitaxiale crescute din soluții sau topitură, cum e cazul GaAs, GaP, GaSb/GaSb, GaAs/Si etc., au fost obținute la temperaturi relativ ridicate [70, 128, 129, 132 ÷ 134]. Straturile subțiri epitaxiale de GaAs/GaAs crescute din topitură posedă proprietăți electrooptice remarcabile fiind folosite mai ales în tehnica obținerii laserilor și a dispozitivelor semiconductoare speciale (cu *efect Gunn, dispozitive funcționale* etc.).

3.3. Obținerea straturilor subțiri epitaxiale prin pulverizare catodică și evaporare termică în vid

3.3.1. *Straturi subțiri metalice*

Metoda evaporării în vid, precum și diferitele variante ale metodei de pulverizare catodică au fost și sînt larg folosite pentru obținerea straturilor subțiri epitaxiale ale diferitelor metale, materiale semiconductoare etc. Aceasta deoarece metodele menționate prezintă unele avantaje specifice, printre care, în primul rînd, simplitatea procedeelor care se pretează astfel la automatizare, posibilitatea mascării, posibilitatea variației mai elastice a parametrilor de creștere, economie de material etc.

Straturile subțiri metalice au fost obținute pe cale epitaxială încă după anii 1930, folosindu-se diferite procedee bazate, în general, pe transportul vaporilor substanței pe suprafața suportului plasat în zona de reacție. Straturile subțiri epitaxiale ale diferitelor metale (Au, Ag, Al, Ni etc.) au fost obținute mai ales în scopul studierii teoretice a mecanismului epitaxiei pentru diferite metode și condiții de creștere. Au fost obținute atît straturi metalice autoepitaxiale (homeoepitaxie), cît și straturi subțiri metalice crescute pe suporturi de altă natură decît cea a materialului (heteroepitaxie). În cazul heteroepitaxiei, o mare importanță o prezintă *stratul de tranziție* care apare între suport și stratul epitaxial propriu-zis [1].

Existența stratului de tranziție a fost dovedită prin experiențe de difracție de electroni încă din 1933, de către Finch și Quarrel, în cazul creșterii epitaxiale a aluminiului pe suport de platină. Ambele metale cristalizează în sistemul cubic cu fețe centrate avînd parametrii rețelei respectiv $a_{Pt} = 3{,}91$ Å și $a_{Al} = 4{,}05$ Å. Primul strat foarte subțire de aluminiu depus pe planul (001) al cristalului de platină are perioada rețelei egală cu 3,91 Å, după care perioada rețelei crește — pentru straturile următoare — pînă la valoarea normală de 4,05 Å. Fenomenul de variație, în acest mod, a perioadei rețelei diferitelor regiuni ale stratului de tranziție de la suport la stratul epitaxial propriu-zis încă nu a fost explicat cu destulă rigurozitate, deși fenomenul a fost studiat de mulți cercetători [93, 113, 115, 135 ÷ 139]. În multe lucrări apariția stratului de tranziție este atribuită existenței „centrelor active" la suprafața cristalului suport, care se manifestă prin aceea că atomii suportului exercită unele forțe atractive asupra atomilor stratului în creștere deformîndu-i corespunzător rețeaua cristalină [140]. Condiții analoage de deformare a primelor „straturi" din stratul epitaxial (ca în cazul Al pe Pt) au fost observate și în alte cazuri de heteroepitaxie, ca de exemplu în cazul Cr crescut pe Cu și Ni [140], Cu pe W [142] etc.

În cazul „deformării" stratului epitaxial, în regiunea de tranziție apar o serie de defecte structurale, în special un număr apreciabil de dislocații, număr care poate rămîne ridicat și în stratul propriu-zis (cu o valoare „normală" a perioadei rețelei cristaline). Dacă a și b sînt perioadele stratului nedeformat și respectiv suportului, se poate calcula deformația specifică ε a stratului epitaxial de grosime

[1] Unele considerații interesante asupra stratului de tranziție sînt făcute de Cisteakov în lucrarea [135].

Scanned with OKEN Scanner

h în condițiile în care coeficienții lui Poisson, notați prin ν, sînt aceiași pentru suport și strat. Asemenea calcule au fost făcute de Van der Merwe în anii 1962 ÷ 1966 care a găsit pentru ε expresia [138, 143, 144]

$$\varepsilon = -\frac{(1-2\nu)(2-f)(1+f)\mu_0 a}{8\pi^2(1-\nu)(2+f)fh\mu_a}\beta \ln[2\beta(1+\beta^2)^{1/2} - 2\beta^2], \qquad 3.3.1$$

unde

$$\beta = \frac{8\pi\mu_a f}{(1-\nu)\left(1+\frac{\mu_a}{\mu_b}\right)(2+f)^2\mu_0}, \quad f = \frac{a-b}{a}, \qquad 3.3.2$$

μ_a, μ_b și μ_0 fiind modulele de forfecare al stratului nedeformat, al suportului și, respectiv, al stratului de tranziție.

În considerațiile făcute de Van der Merwe, ca și de alți cercetători, s-a presupus că între perioadele a și b ale celor două rețele nu trebuie să existe o neconcordanță mai mare de 10 ÷ 20%. Grosimea stratului de tranziție nu trebuie să fie prea mare (de obicei nu depășește 100 ÷ 150 Å).

O aplicație interesantă a stratului de tranziție ar putea fi ilustrată prin următoarea experiență: pe un substrat oarecare (eventual chiar amorf, cum este cel de sticlă) se depune un strat foarte subțire dintr-un metal sau alt material care va constitui suportul viitorului strat propriu-zis; stratul de tranziție se poate realiza sub formă de „sandwich" din mai multe straturi de metale (materiale) cu parametrii de rețea apropiați, care să asigure o „tranziție" cu un minim de defecte de rețea (dislocații). Astfel se pot obține straturi epitaxiale ale unor materiale semiconductoare depuse pe pelicule metalice (aur, argint) crescute inițial pe suporturi de sticlă, mică etc.

Pentru înțelegerea procesului de creștere epitaxială prin evaporare în vid, au fost depuse straturi metalice pe suporturi de cristale ionice sau semiconductoare. Autorii [168] au obținut interesante rezultate în depunerea Au pe fețele (111), (11$\bar{2}$), (1$\bar{1}$0) și (001) ale monocristalelor de Ge, în vid înaintat ($10^{-9} \div 10^{-7}$ torr). În planșa I, a, b sînt prezentate imaginile de microscopie electronică și de difracție de electroni (prin transmisie) ale straturilor epitaxiale de Au crescute pe diferitele fețe ale cristalelor de germaniu [168]. Rezultatele sînt similare celor găsite în cazul depunerii Au pe cristale ionice [169] [2].

3.3.2. *Straturi subțiri epitaxiale de siliciu și germaniu obținute prin evaporare în vid și pulverizare catodică*

3.3.2.1. Straturi epitaxiale din germaniu

Obținerea siliciului și germaniului prin evaporare termică în vid sau pulverizare catodică prezintă o mare importanță mai ales pentru microelectronica integrată bidimensional, optoelectronică, baterii solare, detectoare de radiații etc.

Straturi subțiri de Ge au fost obținute prin evaporare în vid încă din anul 1947 de către Hass G. [151], iar ulterior de Dunoyer [152], Semiletov [153] și alții [3].

---

[2] Cercetări ample asupra straturilor subțiri metalice crescute epitaxial prin evaporare în vid, au fost efectuate de Matthews și colaboratorii [145÷150]. O excelentă trecere în revistă asupra cercetărilor de acest tip este făcută în lucrarea de sinteză [150].

[3] Cercetări sistematice asupra straturilor epitaxiale de germaniu obținute prin evaporare în vid au fost efectuate de Via și Thun [154], Weinrich și Dermit [155], Krikorian și Sneed [164] și mai ales de Sloope și Tiller [156÷160].

Scanned with OKEN Scanner

După cum rezultă din numeroase cercetări, pentru obținerea straturilor cristaline este necesară o temperatură ridicată a suportului (în general peste 350°C). Pentru temperaturi inferioare temperaturii de 300°C se obțin în general straturi subțiri amorfe, deși în condiții speciale de vid și viteze adecvate de evaporare, au fost obținute straturi subțiri policristaline de germaniu chiar la 175 ÷ 200°C [161, 157, 162]. Apariția texturii (cristalelor orientate) în straturile policristaline de Ge are loc de obicei la temperaturi și mai mari [154, 153, 163]. Astfel, pentru temperaturi ale suportului cuprinse între 350 și 800°C au fost obținute straturi epitaxiale (cu textură) de germaniu, avînd orientarea [110], [111], precum și amestec de două tipuri de orientări [110] + [111], pe suporturi de sticlă, SiC sau calcită [153, 154, 163]. Autoepitaxia Ge pentru temperaturi mai joase ale suportului ($t_s = 300$°C) a fost observată pe fețele (110) și (111) ale monocristalelor numai dacă acestea au fost degazate termic în vid la 560°C timp de 15 min [161]. Acest fapt poate fi explicat prin aceea că în timpul tratamentului termic în vid are loc îndepărtarea oxizilor de la suprafața suportului monocristalin. Bineînțeles, gradul de vid în incintă trebuie să fie cît mai înalt ($p \leqslant 10^{-6}$ torr). Cu cît vidul este mai înaintat, cu atît temperatura critică la care apare stratul orientat este mai joasă.

În afară de temperatura suportului și de gradul de vid, structura și orientarea straturilor subțiri epitaxiale de germaniu mai depind și de alte condiții de creștere, în special de natura, de starea de curățenie și de tipul de orientare al suportului, de viteza de evaporare, de viteza de condensare, de tipul gazelor reziduale, de geometria sistemului, de prelucrarea ulterioară (termică) a stratului, de durata de păstrare în condiții de vid etc.

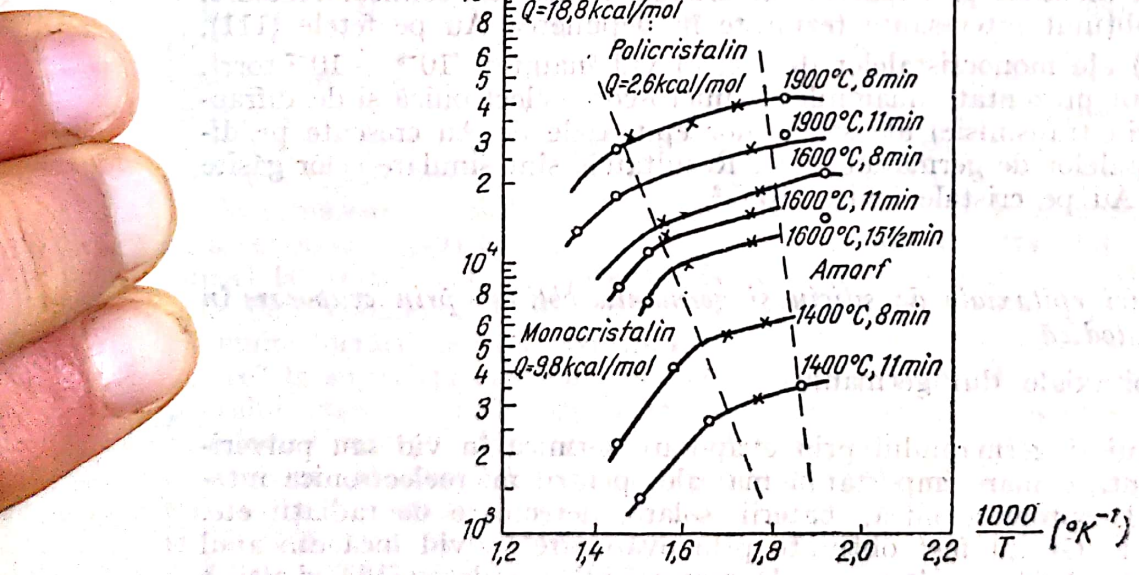


Fig. 3.10

În figura 3.10 este redată, după [164], variația vitezei de creștere a straturilor epitaxiale de germaniu în funcție de temperatura suportului, pentru diferite temperaturi de evaporare. Sînt indicate domeniile de monocristalinitate și policristalinitate, precum și durata evaporării (în concordanță cu viteza de evaporare).

Scanned with OKEN Scanner

Condensarea a avut loc pe planul (111) al suporturilor de Ge în vid de 10^{-8} torr [4].

În majoritatea lucrărilor începînd cu cele ale lui Semiletov [153], Courvoisier [165], Krikorian și Sneed [164] și alții se constată creșterea gradului de perfecțiune a structurii cristaline a stratului epitaxial, cu creșterea vitezei de evaporare. Explicația acestei dependențe nu este clară nici pînă acum, deși există o serie de ipoteze care încearcă să lămurească unele aspecte ale fenomenului. Unii autori consideră că, la viteze mari de evaporare, are loc o îndepărtare a defectelor prin reevaporare sau este posibilă apariția unei pelicule lichide care preia deformațiile introduse de stratul epitaxial în creștere [166]. Mai plauzibilă pare însă ipoteza lui Dorfman și Trusov care consideră că, la viteze mari de evaporare, are loc o îndepărtare a atomilor din pozițiile incorecte din rețea, sub acțiunea particulelor fluxului incident [167]. Există și alte ipoteze asupra explicației acestui fenomen, printre care și ipoteza ridicării (locale) temperaturii suportului, astfel încît se poate considera că de fapt condensarea are loc la o temperatură critică a suportului mult mai ridicată.

După părerea noastră explicația fenomenului de îmbunătățire a structurii cristaline odată cu creșterea vitezei de evaporare trebuie legată și de existența stratului de oxid de la suprafața suportului (de Ge), precum și de durata îndepărtării acestuia. Într-adevăr, majoritatea cercetărilor au arătat că la suprafața suporturilor de Ge există atît GeO, care este instabil, cît mai ales GeO_2, un oxid mai greu de îndepărtat. Acești oxizi influențează puternic (în sens negativ) procesul de creștere și calitățile viitorului strat epitaxial [165, 166, 170, 171]. De obicei acești oxizi sînt înlăturați la temperaturi ridicate ale suportului, ceea ce implică o temperatură critică înaltă (pentru creșterea straturilor epitaxiale); în cazul monocristalelor de Ge proaspăt obținute, cu o cantitate mai redusă de oxizi, temperatura critică este mult mai mică. După cercetările făcute de Kurov [170] și Svetlov [171], atomii de germaniu din suport interacționează cu pelicula de GeO_2 rezultînd oxid simplu de germaniu

$$Ge + GeO_2 \rightarrow 2GeO \qquad 3.3.3$$

care, fiind mult mai volatil, se evaporă de pe suprafața suportului. Interacțiunea de tipul 3.3.3 este foarte favorizată la temperaturi ridicate (temperatura critică) sub acțiunea atomilor de germaniu care vin pe suport sub formă de fascicul cu o densitate mai mare sau mai mică (în funcție de viteza de evaporare). Se poate spune că, în cazul epitaxiei, dacă viteza de evaporare e ridicată, încă din primele momente au și fost înlăturate toate urmele de oxid de la suprafața suportului; dacă viteza de evaporare e mai mică, îndepărtarea oxizilor, la o aceeași temperatură critică, va avea loc într-un timp mai îndelungat.

Dacă nu se ia în considerare difuzia (în ambele sensuri) prin suportul de germaniu, condiția de îndepărtare a GeO de la suprafața suportului se poate scrie sub forma

$$v_{GeO} > 2v_{O_2} \qquad 3.3.4$$

unde v_{O_2} este viteza de aderare a moleculelor de oxigen (din incintă, detalii, material etc.) la suprafața suportului, iar v_{GeO} viteza de evaporare a oxidului. Evident, v_{O_2} depinde de gradul de vid și de natura gazelor reziduale, iar v_{GeO} depinde de temperatura suportului, conform formulei (v. 1.2.19)

$$v_{GeO} = 3{,}513 \cdot 10^{22} p_1 \sqrt{\frac{1}{M_1 T_1}}. \qquad 3.3.5$$

[4] Autorii [164] au studiat structura cristalină și condițiile de creștere epitaxială a straturilor de Ge obținute prin pulverizare catodică, pe suporturi de Ge sau CaF_2.

Scanned with OKEN Scanner

Analog, v_{O_2} depinde de presiunea p_2 a oxigenului rezidual și de masa moleculară M_2 a acestuia, conform formulei

$$v_{O_2} = 3{,}513 \cdot 10^{22} p_2 \sqrt{\frac{1}{M_2 T_2}}. \qquad 3.3.6$$

În formulele 3.3.5 și 3.3.6, T_1 este temperatura critică T_C, iar T_2 este egală cu 298°K (temperatura camerei). Dacă p este presiunea totală a gazelor reziduale din incintă și se consideră, cu o bună aproximație, că $p_2 \approx \frac{1}{3} p$, se obține următoarea condiție de îndepărtare a GeO:

$$p_2 \sqrt{T_1} < 15 p_1. \qquad 3.3.7$$

Dacă se cunoaște variația presiunii p_2 în funcție de temperatura critică, $p_2 = f(T_1)$, se constată că inegalitatea 3.3.7 este adevărată pentru $T_1 > 800$°K, ceea ce este în bună concordanță cu rezultatele experimentale. Calculul este aplicabil mai ales în cazul îndepărtării oxidului prin tratarea termică a suportului în vid (la diferite temperaturi T_1). După Svetlov [196], numai după îndepărtarea oxizilor (în urma reacțiilor de tipul 3.3.3) începe adevărata formare a stratului epitaxial. Se poate spune deci că viteza de condensare v_c trebuie să fie mai mică decît viteza de evaporare a monooxidului care se formează, deci condiția de epitaxie se poate scrie sub forma

$$v_c < 0{,}5 \cdot v_{GeO}, \qquad 3.3.8$$

unde coeficientul 0,5 ia în considerare stoechiometria reacției de formare a monooxidului. În cazul cînd $v_c > 0{,}5\ v_{GeO}$ se formează straturi epitaxiale cu structură de proastă calitate sau nu se formează deloc (o parte din fasciculul de atomi de germaniu merge pentru îndepărtarea oxidului stabil GeO_2, iar restul se condensează). Evident, relația 3.3.8 este condiționată în mare măsură și de viteza de evaporare (temperatura evaporatorului). Astfel se explică, după părerea noastră, formarea straturilor epitaxiale în condiții de evaporare instantanee *(Flash evaporation)* sau în alte condiții cu viteze mari de evaporare.

În cazul real are loc simultan atît formarea GeO_2 prin interacțiunea germaniului cu oxigenul din gazele reziduale, cît și formarea GeO conform relațiilor 3.3.3 și 3.3.5. Este mai corect atunci ca să se scrie condiția de epitaxie sub forma

$$v_c < (0{,}5\, v_{GeO} + v_{O_2}), \qquad 3.3.9$$

în care prin termenul v_{O_2} se ia în considerație interacția dintre atomii de Ge ai fasciculului cu atomii de oxigen.

Pentru obținerea straturilor epitaxiale de germaniu, pe lîngă suporturi din același material (homeoepitaxie) au fost folosite și alte tipuri de suporturi metalice, semiconductoare sau dielectrice (heteroepitaxie). Cele mai folosite în acest scop au fost suporturile din CaF_2, NaCl, NaF etc. Întrucît fluorita (CaF_2) are o structură cubică cu perioada $a = 5{,}46$ Å apropiată de cea a rețelei germaniului ($a = 5{,}66$Å), acest material a fost cel mai mult folosit în creșterea heteroepitaxială a straturilor subțiri de Ge prin evaporare termică în vid [5].

[5] În acest sens merită să fie subliniate în mod deosebit, cercetările făcute de Sloope și Tiller de obținere și studiere a straturilor epitaxiale de Ge pe CaF_2 [156—160].

Scanned with OKEN Scanner

Alte avantaje ale fluoritei (CaF_2), față de NaCl de exemplu, constau într-o presiune de vapori mai mică la temperaturi înalte și în aceea că posedă o temperatură de topire mai ridicată (1360°C, față de 801°C pentru NaCl).

Sloope și Tiller au studiat sistematic influența diferiților factori asupra straturilor epitaxiale de Ge crescute pe CaF_2. Temperatura suportului a fost variată între 25 și 700°C, viteza de evaporare între 100 Å/min și 15 000 Å/min, iar gradul de vid a variat între 10^{-4} și 10^{-9} torr. Principalele rezultate ale acestor cercetări se pot observa în figura 3.11, în care este reprezentată variația logaritmică a vitezei de creștere a straturilor de Ge în funcție de $1/T$. Probele au fost depuse pe fețele (111) ale suporturilor șlefuite de CaF_2. Pentru datele reprezentate în figura 3.11 vidul a variat între $4 \cdot 10^{-7}$ și 10^{-9} torr, deci s-a folosit un vid înalt și foarte înalt, proprice pentru creșteri epitaxiale. Se observă că tranziția de la structura amorfă la cea cristalină depinde de raportul dintre temperatura de condensare (a suportului) și viteza de creștere v_c. Astfel, pentru $v_c > 10^4$ Å/min, stratul este amorf la $t_s = 200°$ C, policristalin cu o oarecare orientare pentru $t_s = 275°$C, posedă o textură [111] pronunțată pentru $t_s = 400°$C și este monocristalin pentru $t_s = 450°$C.

Pentru o valoare constantă a temperaturii suportului se constată o tendință de îmbunătățire a structurii odată cu micșorarea vitezei de condensare v_c. De exemplu, pentru $t_s = 350°$C și $v_c > 10^4$ Å/min se formează straturi policristaline slab orientate, pe cînd pentru $v_c < 1000$ Å/min apar straturi monocristaline. De

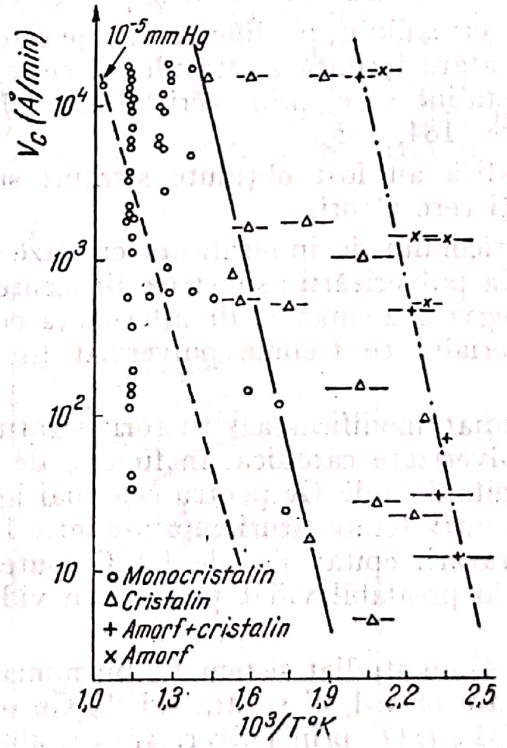


Fig. 3.11

remarcat că în cazul autoepitaxiei Ge/Ge se observă, în general, o dependență inversă. Cu toate acestea, trebuie să se țină seama de natura diferită a suporturilor, de prezența oxizilor la suprafață etc. În plus, Sloope și Tiller au preparat straturi epitaxiale de Ge în condiții de vid înalt și ultraînalt care, după cum se știe, influențează în sens pozitiv procesul de creștere epitaxială.

Scanned with OKEN Scanner

După cum rezultă din teoria lui Walton [172, 173], dependența

$$\ln v_c = f\left(\frac{10^3}{T°K}\right) \qquad 3.3.10$$

este liniară (v. și cap. 5). Din figura 3.12 se poate observa o bună concordanță a rezultatelor cercetărilor lui Sloope și Tiller cu teoria lui Walton; în figură sînt redate dreptele care separă cele trei domenii de creștere (amorf, policristalin, monocristalin), după a căror pantă se pot calcula energiile de tranziție de la amorf la policristalin și respectiv de la policristalin la monocristalin, valorile găsite fiind în bun acord cu teoria.

Sloope și Tiller au găsit condițiile optime în care se obțin straturi epitaxiale de Ge (pe CaF_2) cu o bună structură și cu un număr mai mic de defecte. În general aceste condiții se referă la o bună curățenie și degazare a suportului, o temperatură optimă de condensare și v_c nu prea ridicată în condiții de vid ultraînalt ($10^{-8} \div 10^{-9}$ torr). Numărul și complexitatea defectelor cresc odată cu creșterea vitezei de condensare și cu scăderea temperaturii substratului, dar scade apreciabil odată cu creșterea grosimii stratului obținut, după cum se poate vedea analizînd microfotografiile din planșa I, d [119]. Scăderea numărului de defecte, cu aproape trei ordine de mărime, odată cu creșterea grosimii stratului este explicată de autorii [119] prin propagarea acestor defecte în strat și anularea parțială a acestora în urma interacției lor sau concentrării în regiunile superficiale ale probei. Straturi heteroepitaxiale de Ge au fost crescute și pe alte suporturi decît pe CaF_2 [6].

Creșterea epitaxială a germaniului pe diferite metale este îngreuiată de diferența dintre coeficientul de dilatare termică a stratului și cel al suportului. În general se obțin straturi policristaline care, prin recristalizare ulterioară, pot căpăta diferite grade de orientare [184, 185].

Prin pulverizare catodică au fost obținute straturi subțiri autoepitaxiale de germaniu, de către mulți cercetători.

Pentru înlăturarea pericolului de impurificare cu gaze a stratului epitaxial de Ge, Haq a folosit metoda pulverizării asimetrice (în „curent alternativ", v. § 2.1) prin care ionii pozitivi degazează suportul (în alternanța pozitivă pe sursă) și bombardează sursa cu materialul ce trebuie pulverizat (în alternanța negativă pe sursă) [186].

Wolsky și col. au studiat modificarea structurii straturilor epitaxiale de germaniu, obținute prin pulverizare catodică, în funcție de temperatura suportului. Ei au obținut straturi epitaxiale de Ge pentru cele mai joase temperaturi (critice) ale suportului și anume pentru temperaturi cuprinse între 150 și 180°C [187]. Aceste valori reduse ale temperaturii epitaxiale (de 150°C) puteau fi obținute numai în cazul cînd sistemul era în prealabil vidat pînă la un vid ultraînalt de ordinul a 10^{-9} torr.

Krikorian și Sneed [164] au studiat sistematic nu numai straturile epitaxiale de Ge crescute prin evaporare în vid, ci și straturi de Ge obținute epitaxial pe suporturi de Ge (111) și CaF_2 (111) prin pulverizare catodică. Principalele rezultate ale cercetărilor lor sînt reprezentate în figura 3.12.

Ca și în cazul evaporării în vid, odată cu ridicarea temperaturii suportului, la început are loc trecerea de la starea amorfă la starea cristalină și după aceea are

[6] Au fost crescute straturi de Ge pe NaCl [151,174, 175, 153], NaF [175], safir [176], BaF_2 [177], MgO [164, 177], ZnS [153], mică și calcită [153] etc. Date despre epitaxia germaniului pe siliciu și GaAs sînt prezentate în lucrările lui Ryu și Takahasi [178], Davey [179], Newman [180] și alții [181 ÷ 183].

Scanned with OKEN Scanner

loc tranziția în faza monocristalină (fig. 3.12). Din graficul arătat se vede că trecerea de la faza amorfă la cea policristalină este reprezentată de o linie orizontală (1), adică nu depinde în mod esențial de viteza de creștere v_c; în schimb, curba

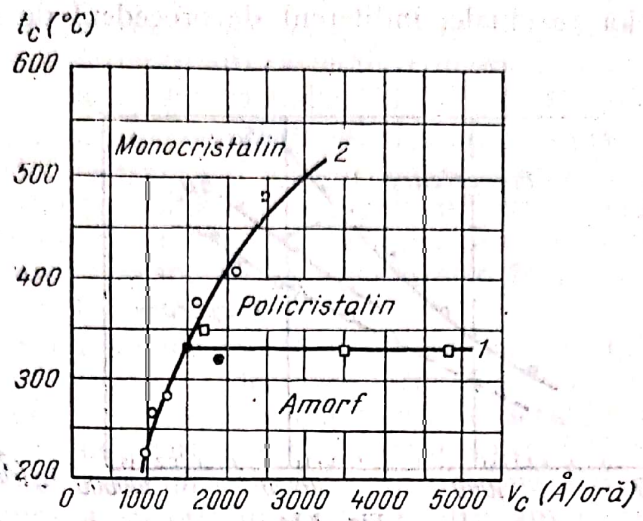


Fig. 3.12

temperaturilor epitaxiale, (2), depinde aproape liniar de v_c. Probele au fost depuse pe fața (111) a straturilor de Ge pentru o tensiune de pulverizare egală cu 3000 V și un curent care a variat între 2,5 și 30 mA (astfel modificîndu-se v_c).

În figura 3.13 este reprezentată variația vitezei de condensare v_c în funcție de temperatura suportului pentru un curent constant (10 mA); evident, tensiunea de pulverizare a trebuit să fie modificată în mod corespunzător [164]. Se observă

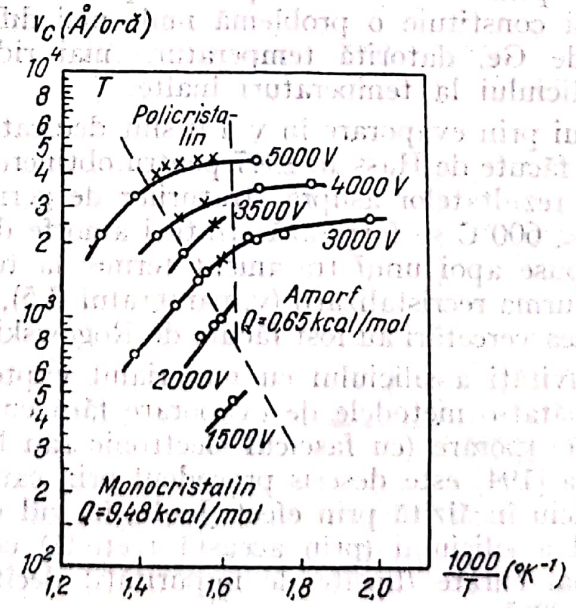


Fig. 3.13

clar cele trei regiuni corespunzătoare stărilor amorfă, policristalină și, respectiv, monocristalină, similare celor din cazul epitaxiei prin evaporare termică în vid (v. fig. 3.10 și 3.11). Deși condițiile de pregătire a straturilor epitaxiale de Ge

Scanned with OKEN Scanner

în cazul celor două metode se deosebesc mult și în primul rînd prin presiunea gazelor reziduale, care este mai mare în cazul pulverizării catodice, o suprapunere a curbelor temperaturilor critice în funcție de viteza de condensare, în cazul celor două metode, arată că această temperatură este cu atît mai mică cu cît este mai mică presiunea gazelor reziduale, indiferent de procedeul de creștere (fig. 3.14).

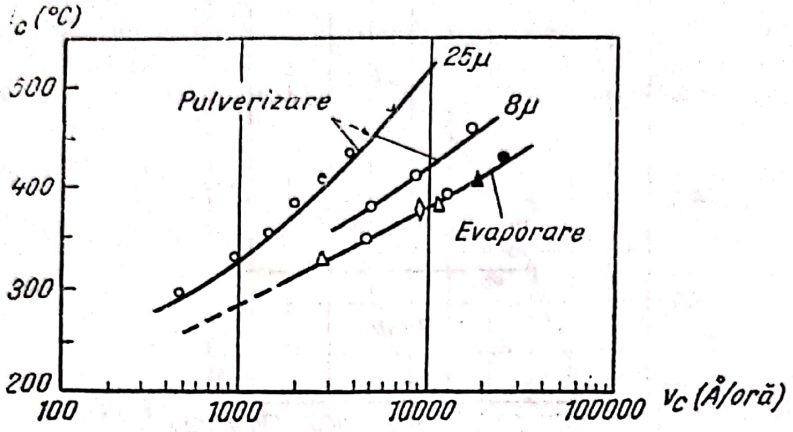


Fig. 3.14

Cu toate acestea prin metoda pulverizării catodice se realizează cele mai joase valori ale temperaturii de creștere epitaxială a Ge, obținute, după cum s-a văzut în condiții speciale de creștere [187].

3.3.2.2. Straturi epitaxiale din siliciu

Obținerea straturilor epitaxiale de siliciu prin evaporare în vid sau pulverizare catodică a constituit și constituie o problemă mult mai dificilă decît obținerea straturilor epitaxiale de Ge, datorită temperaturii mai ridicate de topire și a reactivității mari a siliciului la temperaturi înalte.

Autoepitaxiei siliciului prin evaporare în vid îi sînt dedicate multe lucrări [151, 188 ÷ 204]. Încercările făcute de Hass în 1947 pentru obținerea straturilor epitaxiale de siliciu (în urma rezultatelor asupra straturilor de germaniu) au condus la concluzia că pentru $t_s < 600$°C se formează straturi amorfe de siliciu [151]. Dacă aceste straturi sînt supuse apoi unui tratament termic la temperaturi mai mici decît 800°C, atunci, în urma recristalizării (v. paragraful 3.5), se formează straturi monocristaline; asemenea cercetări au fost făcute de Rogowski [189] și Allen [205].

Datorită marii reactivități a siliciului cu materialul cuptorului evaporator, o mare răspîndire au căpătat-o metodele de evaporare fără cuptor evaporator, sau procedeele speciale de evaporare (cu fascicul electronic sau laser, pulverizare catodică etc.). În lucrarea [194] este descris procedeul prin care evaporarea se face folosind o sîrmă de siliciu încălzită prin efect Joule, în vid de 10^{-10} torr. Avantajul evaporării în vid a siliciului (prin această metodă) constă în faptul că se obțin straturi mult mai curate (lipsite de impurități) decît în cazul evaporării din fază lichidă [194, 206].

După cum a arătat Unvala [191], evaporarea siliciului din coșuleț (spirală) de wolfram conduce la impurificarea stratului și suportului (de Si) cu atomi de wolfram pînă la o concentrație de $3 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} (analiză prin activare). Tantalul coboară mult nivelul de impurități, de aceea este mult mai indicat decît wolfra-

Scanned with OKEN Scanner

mul. Cu toate acestea, evaporarea siliciului din cuptorașe (de orice fel) nu conduce la rezultate concludente nici în ceea ce privește structura cristalină și cu atît mai mult proprietățile electrofizice ale straturilor obținute.

În legătură cu greutățile întîmpinate la evaporarea siliciului din cuptorașe de evaporare, s-au dezvoltat metodele de evaporare fără cuptor preconizate de Voitenko și col. [207] precum și de mulți alți cercetători folosind bombardamentul electronic [191, 193, 197, 202] sau încălzirea inductivă [190, 208].

Majoritatea condițiilor impuse obținerii straturilor epitaxiale de germaniu (descrise în 3.3.2.1) sînt necesare, cu unele completări sau modificări specifice, și în cazul obținerii straturilor epitaxiale de Si. În principal, pentru obținerea straturilor autoepitaxiale de siliciu este necesară asigurarea unei înalte purități a suportului, o temperatură critică corespunzătoare (care este în general ridicată) și un vid cît mai înalt ($10^{-8} \div 10^{-10}$ torr).

Curățenia suportului trebuie făcută cu foarte mare atenție, folosind decapanții indicați și procedee speciale de degazare termică în vid (la temperaturi ridicate, bombardament ionic etc.). Cu cît temperatura de degazare a suportului este mai mare, cu atît durata degazării acestuia e mai scurtă: 15 s la 1400°C, în loc de cîteva ore la 1000°C. De semnalat că la temperaturi mai mari de 1125°C începe și corodarea termică a suportului folosit pentru autoepitaxia Si.

Unvala și Booker [193] au studiat dependența temperaturii epitaxiale de viteza de condensare v_c, în vid de ordinul a $10^{-5} \div 10^{-6}$ torr (fig. 3.15). Se observă că cu cît este mai mare temperatura cu atît este mai mare viteza de condensare pentru care are loc creșterea epitaxială. Curbarea puternică a curbei pentru temperaturi mai joase se explică prin murdărirea inițială a suportului (presiunea în incintă este destul de ridicată). Aceasta este confirmată și prin faptul că un strat monocristalin crescut la $t_c = 1200$°K și $v_c = 2{,}5\,\mu$/min continuă să rămînă monocristalin dacă, neschimbînd pe v_c, se micșorează t_c pînă la 1100°K. Cu toate acestea,

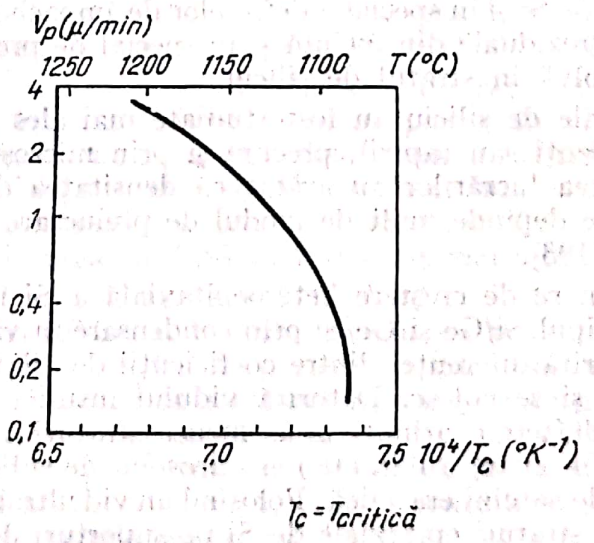


Fig. 3.15

dacă stratul ar fi fost crescut normal la 1100°K, el ar fi apărut mereu policristalin indiferent de viteza de condensare.

Temperaturile critice ridicate reprezentate în figura 3.15 apar datorită vidului în general insuficient în care a avut loc creșterea epitaxială ($10^{-5} \div 10^{-6}$ torr). Aceste temperaturi trebuie să coboare (în general) dacă vidul este înalt și foarte

Scanned with OKEN Scanner

înalt. Astfel, dacă Hale [202] nu a putut obține epitaxia Si în vid de $\sim 10^{-6}$ torr decît pentru temperaturi de condensare mai mari de 1125°C, în schimb, în vid de $2 \cdot 10^{-7}$ torr au putut fi crescute straturi epitaxiale de Si pentru temperaturi critice cuprinse între 900 și 1250°C (în funcție de viteza de condensare) [198, 199]. Dacă se micșorează și mai mult presiunea în incintă, așa cum au făcut Nannichi [201] ($10^{-8} \div 10^{-9}$ torr) și Widmer [194] ($p \approx 10^{-10}$ torr) se pot obține temperaturi critice de aproximativ 800—830°C pentru autoepitaxia siliciului. Widmer [194] a condensat straturi autoepitaxiale de Si în instalații de vid fără ulei (ghetero-ionice etc.) vidate pînă la 10^{-12} torr, astfel încît în procesul evaporării se păstra un vid de 10^{-10} torr. Evaporarea se făcea dintr-o sîrmă de Si (deci proces foarte curat), iar condensarea avea loc pe suporturi de Si cu o densitate foarte mică de dislocații, încălzite din exterior cu ajutorul unor lămpi speciale. S-a observat că dacă după procesul degazării suportului (la 1200°C) se depune un strat preliminar de siliciu și apoi se micșorează temperatura suportului (de la 1200 la 800 și chiar 550°C), se obțin straturi monocristaline perfecte, pe cînd fără stratul preliminar se obțin straturi epitaxiale perfecte numai pentru $t_c \approx 800$°C [194]. În lucrarea [200] se menționează obținerea unor temperaturi epitaxiale și mai mici, dacă în vid de 10^{-10} torr se depun 4—5 monostraturi de Si la viteze foarte mici de condensare ($\sim 0{,}3$ monostraturi/min). Asemenea straturi aveau orientare preferențială deja la 400°C, dacă erau depuse pe fața (111) a siliciului, iar pentru depuneri pe fața (100) se obțin straturi orientate chiar la temperatura camerei!

Pe lîngă îmbunătățirea vidului sub 10^{-7} torr, cînd în incinta de evaporare rămîn mai puțin de 10^{19} atomi de oxigen pe centimetru cub (adică sub limita necesară solubilității oxigenului în Si [199]), este necesară folosirea unor surse de siliciu cu o cantitate cît mai redusă de oxigen. Folosind siliciu fără oxigen, Weisberg [204] a reușit să obțină straturi autoepitaxiale de siliciu cu o foarte bună structură cristalină chiar la $t_c = 450$°C pe fața (111) a Si și 380°C pe fața (100) a Si; vidul folosit nu era mai bun de 10^{-8} torr. Se observă, deci, că apariția defectelor în straturile epitaxiale de Si și în special a defectelor de împachetare este condiționată de prezența gazelor reziduale din incintă și în special de prezența și influența oxigenului care se dizolvă în stratul de siliciu.

Straturile epitaxiale de siliciu au fost studiate mai ales prin difracție de electroni (cu electroni lenți sau rapizi), precum și prin microscopie electronică [192, 200, 209]. Majoritatea lucrărilor au arătat că densitatea dislocațiilor și a defectelor de împachetare depinde mult de modul de prelucrare a suportului și de influența oxigenului [193].

Rezultate preliminare de creștere heteroepitaxială a Si în scopul realizării heterojoncțiunilor de tipul Si/Ge și Ge/Si prin condensare în vid sînt redate în lucrările [190, 210]. Datorită diferenței dintre coeficienții de dilatare termică, straturile de Si pe Ge crapă și se cojesc. Datorită vidului insuficient de înalt densitatea de dislocații și alte defecte conținute în asemenea straturi sau în straturi pregătite pe alte suporturi (safir, cuarț, rubin etc.) era deosebit de ridicată și, ca atare, mobilitatea purtătorilor de sarcini era mică. Folosind un vid ultraînalt ($10^{-8} \div 10^{-10}$ torr) au putut fi crescute straturi epitaxiale de Si pe suporturi de safir, rubin și cuarț, cu mobilități ridicate ale purtătorilor de sarcini (≈ 290 cm^2/V·s) [206, 211]. Folosind ca sursă siliciu degazat în vid (fără oxigen) și vid înaintat, s-a putut coborî temperatura critică a creșterii heteroepitaxiale pînă la $525 \div 800$°C pe safir și pe alte tipuri de suporturi [206].

Pe suporturi de CaF_2 au fost obținute straturi epitaxiale pentru temperaturi critice cuprinse între 700°C [210] și 900°C [191], iar pe suporturi de ZnS au fost crescute straturi orientate de siliciu încă de la $t_c \approx 500$°C [212].

Scanned with OKEN Scanner

În literatură există puține date despre epitaxia straturilor subțiri de Si prin pulverizare catodică. În lucrarea de sinteză [213] se menționează obținerea de straturi epitaxiale de siliciu prin pulverizare catodică, folosind o descărcare întreținută avînd un catod cu emisie termoelectronică; viteza de depunere a siliciului era de ordinul a 5 — 6 nm/min [213].

3.3.3. *Straturi subțiri epitaxiale ale compușilor semiconductori*

După cum am mai arătat, obținerea straturilor epitaxiale ale compușilor semiconductori prin evaporare termică în vid sau pulverizare catodică prezintă avantaje multiple ca, de exemplu, posibilitatea mascării (pentru scheme microelectronice și dispozitive), obținerea suprafețelor întinse, grosimilor uniforme și mai ales posibilitatea automatizării întregului ciclu tehnologic.

Cel mai mult studiate au fost straturile epitaxiale ale compușilor $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^{V}$, $A^{IV}B^{VI}$ etc., datorită numeroaselor aplicații pe care straturile acestor compuși le găsesc în diverse domenii ale științei și tehnicii, în industrie, tehnică militară etc. În cele ce urmează vor fi tratate metodele și particularitățile tehnologice de obținere a straturilor epitaxiale ale compușilor semiconductori studiați și utilizați mai mult.

3.3.3.1. Compuși semiconductori de tipul $A^{II}B^{VI}$

Straturile subțiri ale compușilor din grupa $A^{II}B^{VI}$ au numeroase aplicații în diferite domenii: detectoare în domeniul vizibil și roentgen al spectrului, straturi luminofore, filtre optice, elemente pasive și active pentru automatică, tehnică nucleară, microelectronică, optoelectronică etc. În afară de ZnO, singurul oxid studiat din această grupă, o mare atenție a fost acordată sulfurilor, seleniurilor și telururilor de zinc și cadmiu, precum și compușilor HgTe și HgSe.

Sulfurile de cadmiu și zinc (CdS, ZnS). În general straturile epitaxiale ale compușilor semiconductori au fost crescute prin evaporare în vid sau prin metode similare folosindu-se suporturile altor materiale cristaline sau chiar amorfe (sticlă). Epitaxia straturilor de CdS și ZnS este descrisă în numeroase lucrări [214—228]. Datorită surprinzătoarelor aplicații pe care le-a găsit CdS în microelectronică [229, 230], straturile epitaxiale de CdS au fost mult mai mult studiate în comparație cu ZnS.

Sub formă de straturi subțiri sulfura de cadmiu (ca și sulfura de zinc) prezintă două modificații structurale, la fel ca și monocristalele substanțelor respective. Deși conținutul relativ al fazelor în straturile acestor compuși ca și alți compuși semiconductori a fost studiat de mulți cercetători, condițiile exacte în care se obține o fază sau alta în cazul straturilor subțiri de CdS nu sînt pe deplin elucidate. După cum se va arăta (v. cap. 5), aceste condiții au fost bine precizate pentru ZnTe și CdTe de Spînulescu, iar pentru ZnSe de Dima, în cazul obținerii straturilor subțiri prin evaporare termică în vid [231 ÷ 236].

De obicei straturile subțiri de CdS se cristalizează mai ușor în sistemul hexagonal (de tip wurtzit) pentru temperaturi mai ridicate ale suportului (peste 200°C) și mai rar în sistemul cubic; la aceste temperaturi, procentul de cristale cubice, în straturile care conțin amestec al celor două faze, rar depășește 30 ÷ 40%. Straturi subțiri de CdS conținînd numai cristale cubice au fost obținute de Hall și Ferguson [237], precum și de Șalimova și col., pentru temperaturi ale suportului

cuprinse între 20 și 100°C. După cum a arătat Șalimova și col. [239], între 100 și 250°C faza hexagonală coexistă cu cea cubică, faza cubică nedepășind 20 — 30%. Semiletov [217] arată că, în cazul condensării CdS pe suport de mică, cele două faze coexistă chiar și la 300°C. În schimb, Escoffery arată că încă de la 250°C pe mică se formează numai cristale hexagonale de CdS, iar pe folii subțiri de molibden la $t_s = 175$°C se obține un mare procent (preponderent) de cristale cubice de CdS [220]. Aceste date contradictorii arată că în ceea ce privește conținutul relativ al fazelor (compoziția de fază) în straturile subțiri orientate de CdS (și de ZnS) mai sînt necesare cercetări pentru elucidarea condițiilor în care poate apare un tip de structură sau altul.

De notat că atît CdS cît și ZnS se cristalizează ușor sub formă epitaxială cu cristale orientate nu numai pe suporturi monocristaline în general ionice, ci și pe suporturi amorfe (sticlă) [219, 238 ÷ 240]. Astfel, Andrușko [219] a obținut straturi subțiri epitaxiale de CdS prin evaporare în vid pe suporturi de sticlă (planșa I, e, f). În planșa I, e se arată electronograma obținută prin difracție de electroni a unui strat conținînd amestec de cristale hexagonale și cubice. Cristalele hexagonale prezintă textura [0002] iar cele cubice au planele (111) dispuse paralel cu suprafața suportului. În electronograma din planșa I, f se observă numai prezența cristalelor hexagonale de CdS orientate preferențial după axa [0002]. Rezultate similare sînt menționate și în lucrarea [238] pentru straturi de CdS obținute pe suporturi de sticlă încălzite peste 220°C. După cum s-a arătat în lucrările [219, 238], pentru straturile epitaxiale de CdS pe suporturi de sticlă sau pe Au depus pe sticlă au fost observate și alte orientări, în special [10$\bar{1}$3], [10$\bar{1}$5] și [10$\bar{1}$2].

Straturi subțiri epitaxiale de CdS și ZnS au fost obținute prin evaporare în vid pe suporturi cristaline de tipul NaCl, KBr sau KCl, pentru diferite valori ale temperaturii suportului ($t_s \approx 200$°C). Straturi epitaxiale de ZnS depuse pe NaCl au fost obținute prin evaporare termică în vid și studiate de Unvala [225] și Woodcock și Holt [226].

Uneori, pentru îmbunătățirea structurii cristaline, imediat după preparare straturile epitaxiale de CdS obținute pe sticlă sau NaCl erau supuse unui tratament termic (v. paragraful următor) care conduce la recristalizarea straturilor [217, 219].

Evaporînd, din surse separate, Cd și S, Deklerk și Kelly au obținut straturi epitaxiale de CdS pe suporturi de rubin, pentru temperaturi ale suportului de 180 ÷ 200°C [228]. Pe suporturi de safir au fost obținute straturi epitaxiale de CdS de către Hudock [222] și Tihonov și col. [241]. În lucrarea [243] sînt redate condițiile de creștere a straturilor epitaxiale de CdS pe fețele (111) a Ge și (110) a GaAs, avînd următoarele orientări:

$$(0001)\ [11\bar{2}0]\ \text{CdS} \,//\, (111)\ [11\bar{2}]\ \text{Ge},$$

$$(11\bar{2}0)\ [0001]\ \text{CdS} \,//\, (110)\ [1\bar{1}0]\ \text{GaAs}.$$

Foster a obținut, pe suporturi metalice, straturi epitaxiale de CdS (pe planul (111) al foliilor monocristaline de Au) [242], iar Escoffery [220] pe folii de molibden cu orientarea [100].

Seleniurile de zinc și cadmiu (CdSe, ZnSe). Straturile epitaxiale ale seleniurilor grupei a doua a sistemului lui Mendeleev au fost obținute și studiate de mulți cercetători. O mai mare atenție a fost acordată seleniurii de cadmiu, datorită aplicațiilor interesante pe care acest material le are în optică, automatizare, microelectronică etc.

Scanned with OKEN Scanner

Straturile epitaxiale de CdSe au fost crescute atît pe suporturi cristaline, cît și necristaline. Ca și CdS și ZnS și seleniura de cadmiu prezintă fenomenul de *dimorfism* (se poate cristaliza atît în sistem cubic cît și hexagonal) și în mod similar se cristalizează și ZnSe. Pentru HgSe deocamdată n-a fost pusă în evidență decît structura cubică de tipul *blendei (sfalerit)* [245].

Depunerea epitaxială a straturilor de CdSe pe suporturi de NaCl, KCl, CaF_2, KCl, mică, Ge, diferite metale etc. a fost studiată în lucrările [218, 246—251]. Kalinkin și col. au studiat amănunțit structura cristalină a straturilor de CdSe condensate pe diferite fețe ale cristalelor de NaCl, în funcție de prepararea și calitatea cristalului suport [218], [246, 247].

Cele mai bune rezultate se obțin pe rupturi proaspete de cristale de NaCl, rupturi făcute chiar în instalația de vid cu ajutorul unor dispozitive speciale (v. [156 ÷ ÷ 159]). Rezultate de asemenea bune se obțin dacă suportul de NaCl este degazat și tratat termic în vid [218, 247]. În acest caz, pentru $t_s = 250 \div 300$°C pe fața (100) a suportului apar următoarele modificări structurale ale CdSe:

$$(100)\ [1\bar{1}0]\ CdSe_{cub} \parallel (100)\ [100]\ NaCl.$$

$$(0001)\ [11\bar{2}0] \quad \text{sau} \quad [10\bar{1}0]\ CdSe_{exag.} \parallel (100)\ [100]\ NaCl.$$

Pe fața (110) a NaCl tratat termic în vid se obțin straturi epitaxiale de CdSe format cu preponderență din cristale cubice cu o foarte bună structură (orientate față de suport). Cristale de CdS cu structură hexagonală și înaltă perfecțiune structurală se obțin pe fețele (111) ale NaCl la 250°C, tratate în modul următor [247]: la început se ridică temperatura suportului (cristalin) pînă la 350°, la care este tratat timp de 10 min în scopul desorbției complete a impurităților de la suprafață, apoi este rapid adus la 250°C (rapiditatea este necesară pentru a preîntîmpina readsorbția diferitelor impurități provenite în special de la gazele reziduale).

După cum s-a arătat în lucrările [217, 221, 248], condensarea CdSe pe mică, argint și cristale ionice conduce la formarea de straturi cu o singură fază cristalină; numai în cazuri izolate cele două faze coexistă. În [247, 248] se menționează că în urma unui tratament termic ulterior straturile de CdSe pot trece fie în fază hexagonală, fie în fază cubică.

Altman și col. [250] au studiat sistematic epitaxia CdSe pe suporturi de CdF_2. Ei au arătat că orientarea cristalelor de CdSe începe pentru temperaturi ale suportului de ordinul a 300°C, devenind perfectă cam pe la 460°C. Ridicarea ulterioară a temperaturii pînă la 480°C conduce la dezorientarea cristalitelor din straturile epitaxiale de CdSe [250]. După părerea noastră temperatura de 300°C este destul de ridicată pentru apariția cristalinității CdSe pe suporturi cristaline de CaF_2, ținînd seama că pe mică această cristalinitate cu un puternic grad de orientare poate apare la temperaturi de ordinul a 200 ÷ 250°C (planșa II, a) [252]. Altman a studiat și modificarea orientării în funcție de viteza de evaporare, găsind o dependență directă între acești doi factori [250].

Straturi epitaxiale de ZnSe. Au fost obținute atît pe suporturi cristaline cît și pe suporturi amorfe. O cercetare exhaustivă și competentă asupra straturilor subțiri, orientate, de ZnSe, depuse pe suporturi de sticlă, cuarț sau metalice a fost făcută de Dima, Șalimova și colaboratorii [235, 236, 253]. Ei au precizat condițiile de formare a straturilor epitaxiale de ZnSe cu structură cubică sau hexagonală (pînă la aceste cercetări dimorfismul seleniurii de zinc era cunoscut numai în cazul obținerii probelor pe cale chimică). După cum au arătat Dima și col. [236, 235, 254], cristalele hexagonale de ZnSe se orientează preferențial în straturile subțiri avînd planul (0001) paralel cu suprafața suportului. Cristalele cubice de ZnSe se orientează cu predilecție după axa [111] (planșa II, b) deși sînt posibile și alte orientări

Scanned with OKEN Scanner

[236, 255]. Straturile subțiri de ZnSe au fost crescute pe suporturi de sticlă sau cuarț. Pentru obținerea straturilor epitaxiale suportul trebuia încălzit la temperaturi mai mari de 250 ÷ 300°C. Straturile de ZnSe cu structură hexagonală se obțineau numai pe suporturi încălzite la temperaturi în jurul a 340°C (temperatură optimă), într-un vid (sau argon) de aproximativ 10^{-3} torr [255].

După cum au arătat Sergheeva și col. [248], straturile epitaxiale de ZnSe crescute pe fața (111) a NaCl au de obicei o structură hexagonală perfectă. Tratamentul termic al acestora la 400°C timp de 5 — 10 min conduce la trecerea fazei hexagonale în fază cubică, fără stricarea gradului de perfecțiune cristalină a straturilor. Rezultate identice pentru tratarea termică în vid (la temperaturi de 600 ÷ 800°C) a straturilor de ZnSe cu cristale hexagonale orientate au fost obținute de Șalimova Andrușko și Dima [235].

Prin condensarea ZnSe pe mică, se formează straturi subțiri epitaxiale conținînd în principal cristale cubice care cresc sub formă de macle în jurul direcției [111]. După cum au arătat Sergheeva și col. [248], pe mică se formează mai rar straturi de ZnSe care să conțină amestec de cristale ale celor două modificații structurale.

Telurura de zinc și telurura de cadmiu (ZnTe, CdTe). Datorită interesantelor proprietăți fotovoltaice pe care le au aceste telururi, studiului telururii de cadmiu și telururii de zinc le-au fost dedicate numeroase lucrări. Un studiu complet asupra structurii cristaline a straturilor subțiri de ZnTe a fost făcut de Spînulescu [231, 232, 234, 261]. Telurura de cadmiu în straturi subțiri a fost de asemenea studiată temeinic de Spînulescu [233, 256, 257], Dima și col. [254, 257, 258], Șalimova și Voronkov [259], Semiletov [260].

După cum au arătat numeroasele experiențe făcute de autorul lucrării de față asupra straturilor subțiri de ZnTe, acestei substanțe îi este, de asemenea, propriu dimorfismul întîlnit și la alți compuși semiconductori de tipul $A^{II}B^{VI}$. Condițiile de apariție a fazei hexagonale în straturile subțiri de ZnTe au fost precis și complet determinate pentru prima dată de autor [231, 262].

În lucrările menționate mai sus au fost determinate și condițiile în care cristalitele celor două modificații structurale din straturile subțiri de ZnTe cresc orientat pe suporturi cristaline sau amorfe. În acest sens au fost folosite suporturi de mică, cuarț, sticlă, NaCl, ceramică și diferite folii metalice cu structură policristalină [231, 261]. S-a găsit că straturile subțiri de ZnTe cu structură cubică, depuse pe sticlă la temperaturi mai mari de 250°C, conțin cristale orientate după direcția [111] (planșa II, c, d); uneori pe lîngă textura [111] pot fi observate și cristale orientate după direcția [100] dacă temperatura suportului este mai mare de 300°C (planșa II, e). În ceea ce privește cristalele hexagonale de ZnTe care cresc în straturile subțiri depuse pe suporturi de sticlă, acestea se orientează preferențial avînd planul (0001) paralel cu suprafața suportului (planșa II, f, g, h), dacă temperatura acestuia depășește 230 ÷ 250°C. Atît în cazul cristalelor cubice cît și în cel al cristalelor hexagonale conținute în straturile subțiri de ZnTe se constată că gradul lor de orientare (textura) crește odată cu creșterea temperaturii suportului (planșa II, c, d, f, g și h). Totodată se observă și creșterea dimensiunilor cristalitelor de ZnTe de la $L \approx 10^{-6}$ cm la $L \approx 10^{-3}$ cm [231, 261]. După cum se va arăta în paragraful următor, un tratament termic al acestor straturi (recristalizare) conduce la o substanțială îmbunătățire a texturii probelor.

În ceea ce privește epitaxia ZnTe pe suporturi ionice (NaCl, KCl, KBr), fluorită și mică, se pot menționa lucrările lui Ignatiuk și Novik [263], precum și studiile făcute de Holt [264, 265]. Ignatiuk și Novik [263] au obținut straturi epitaxiale de ZnTe cu orientările [111] sau [100], pentru temperaturi ale suportului cristalin de 160÷180°C, la viteze de condensare cuprinse între 2 și 20 Å/s. Holt [264] a de-

Scanned with OKEN Scanner

scris epitaxia ZnTe pe suporturi de CaF_2, BaF_2, NaF, NaCl și LiF, obținînd cele mai bune rezultate pentru suporturile de CaF_2 și BaF_2, încălzite la temperaturi ridicate: 400÷450°C (planșa III). Probabil că temperatura înaltă de creștere epitaxială a fost impusă de presiunea relativ ridicată din incinta de evaporare care varia în vecinătatea a 10^{-5} torr. De menționat că variația structurii cristaline și a gradului de texturizare a straturilor de ZnTe în funcție de temperatura suportului cît și de alți factori, au fost studiate sistematic pentru prima dată de Spînulescu și col. [231, 232, 234, 256, 261, 262].

În lucrarea [266] se studiază epitaxia ZnTe pe fața (111) a suporturilor de ZnSe, precum și caracteristicile curent-tensiune ale diodelor realizate pe baza heterojoncțiunii ZnTe/ZnSe obținută prin procedee de creștere epitaxială.

Rezultate similare celor din cazul telururii de zinc au fost obținute de Spînulescu și col., și pentru straturile subțiri de CdTe depuse pe suporturi de sticlă [254, 256, 257]. Straturile subțiri de CdTe cu structură cubică au de obicei textura [100] (planșa IV, c) și uneori textura [110] sau [111]. De obicei creșterea orientată (epitaxie) a cristalitelor de CdTe în straturi subțiri apare la temperaturi ridicate ale suportului, în general peste 230°C, dacă acesta este amorf (sticlă).

Ca și în cazul ZnTe, telurura de cadmiu se cristalizează atît în sistem cubic cît și în sistem hexagonal. În straturile subțiri de CdTe, Semiletov a descoperit, pe lîngă cristale cubice, și cristale cu structură hexagonală [216, 217]. Straturi orientate de CdTe au fost obținute de Semiletov pe suporturi de mică încălzite la $t_s \approx 300$°C. Condițiile concrete de obținere a fazei hexagonale sau fazei cubice în straturile subțiri de CdTe au fost stabilite mai întîi de Spînulescu și col. [233, 254, 256] și apoi de Șalimova și col. [259], precum și de Dima și col. [258].

Condensarea straturilor epitaxiale de CdTe pe cristale ionice a fost studiată de Rumș și al. [267], Novik și Zimkina [268] etc. În acest scop au fost folosite fețele (111) și (110) ale cristalelor de NaCl, KCl și KBr, însă datorită coexistenței fazei cubice cu cea hexagonală, nu s-au putut obține straturi monocristaline cu o structură perfectă. Alternarea celor două modificații structurale în straturile de CdTe poate constitui — după unii autori — cauza principală a efectului fotovoltaic anomal care apare în aceste straturi (100÷1000 V). Acest efect se intensifică dacă straturile epitaxiale de CdTe sînt depuse pe un suport înclinat față de direcția fasciculului atomic (molecular) al substanței evaporate. Astfel de straturi au fost obținute de Novik [269] pe KCl și KBr. Straturi epitaxiale de CdTe pe safir au fost crescute de Palatnik și Sorokin [270] pentru temperaturi ale suportului cuprinse între 20 și 320°C, în vid de ordinul a $5 \cdot 10^{-4}$ torr; viteza de condensare a variat între 10 și 20 Å/s în funcție de temperatura evaporatorului și alte condiții experimentale.

3.3.3.2. Compuși semiconductori de tipul $A^{IV}B^{VI}$

Telurura de plumb (PbTe). Straturi epitaxiale de PbTe avînd o foarte bună structură monocristalină au fost obținute de Semiletov [271÷273], Palatnik și col. [274÷276], Makino [277÷279], precum și de Spînulescu și col. [256, 280].

Semiletov și Palatnik au folosit suporturi ionice de NaCl și KCl. Makino a depus straturi epitaxiale de PbTe pe mică, pe cînd Spînulescu și col. au reușit să obțină epitaxia PbTe pe suporturi amorfe (sticlă).

După cum au arătat cercetările lui Semiletov [272, 273], cele mai bune straturi epitaxiale de PbTe se obțin pe suporturi de KCl ($a = 6{,}27$ Å) pe cînd în cazul suporturilor de NaCl sînt necesare temperaturi t_s ridicate (300÷400°C). Palatnik și Sorokin [274÷276], studiind detaliat procesul epitaxiei PbTe pe suporturi de

Scanned with OKEN Scanner

NaCl, au ajuns la concluzia că pentru acestea există două intervale de temperaturi, bine determinate, pentru care se formează straturi epitaxiale de PbTe cu o bună structură și anume intervalele de temperaturi 140÷160°C și 300÷400°C (ultimul coincide cu cel găsit de Semiletov). De obicei pe fața (100) a NaCl cresc cristale (100) de PbTe, iar condițiile de creștere epitaxială depind în mare măsură de structura și condițiile suprafeței.

Prin pulverizare catodică, Francombe și col. au obținut și studiat straturi epitaxiale de PbTe, precum și de alți compuși similari (Bi_2Te_3, GaAs, InSb) [291÷293].

Makino [277÷279], folosind suporturi de mică, încălzite între 20°C și 320°C, în vid de $5 \cdot 10^{-6}$ torr, a obținut straturi epitaxiale cu o bună structură și cu caracteristici electrofizice foarte bune. Viteza de condensare a variat între 20 și 200 Å/s.

Engerton [282] a obținut straturi epitaxiale de PbTe foarte bune folosind suporturi de mică încălzite la temperaturi cuprinse între 20 și 420°C. Structura cristalină a fost analizată prin difracție de electroni și microscopie electronică. În planșa IV, e este dată imaginea de difracție, obținută prin transmisie, a unui strat epitaxial de PbTe obținut în vid de ordinul a $2 \cdot 10^{-6}$ torr, pe suport de mică încălzit la 300°C. Se observă clar orientarea [111] constatată de autor pentru aceste probe [282]. Rezultatele lui Engerton privind mecanismul de cristalizare, precum și proprietățile electrofizice ale probelor studiate vor fi analizate mai departe.

Spînulescu și col. au obținut pentru prima dată straturi epitaxiale de PbTe pe suporturi de sticlă, probele avînd o constituție mozaicată, cu o foarte bună structură [280] (planșa IV, d). După cum se observă din planșa IV, d, în aceste straturi există orientarea [111], deși sînt posibile și alte orientări [280]. Temperatura optimă a suportului, pentru care s-au obținut cele mai bune orientate straturi, a fost de aproximativ 300÷350°C, ceea ce corespunde constatărilor lui Semiletov și Palatnik. Ridicarea temperaturii suportului peste 400°C conducea la dezorientarea parțială sau totală a stratului, fenomen observat și în cazul altor compuși (v. de exemplu CdS, CdSe).

Seleniura de plumb (PbSe). Acest compus a fost mai puțin studiat, în comparație cu telurura de plumb și mai ales cu sulfura de plumb sub formă de straturi subțiri. Sergheeva și col. [221] au obținut straturi epitaxiale de PbSe pe suporturi de mică încălzite la $t_s \approx 300$°C și le-au studiat proprietățile electrofizice și structurale. În particular, au obținut o serie de joncțiuni eterogene între straturile epitaxiale ale calcogenurilor de Cd, Zn și plumb, ca de exemplu CdSe — PbS; CdS — CdSe; CdS — ZnSe; CdS — PbSe; CdSe — PbSe etc.

Voronina și Semiletov [281] au crescut straturi epitaxiale de PbSe pe fața (100) a cristalelor de NaCl. Este interesant de remarcat faptul că la ridicarea temperaturii suportului peste 350÷400°C nu are loc o dezorientare a cristalitelor, ci, dimpotrivă, structura se îmbunătățește, devenind perfectă pentru $t_s \approx 500$°C. Se pare deci că acestui compus îi sînt proprii temperaturi epitaxiale ridicate. Evident, aceste valori depind de viteza de condensare precum și de alți factori. Autorii [281] au evaporat PbSe și PbSe cu 0,5%Se sau cu 2%Se în scopul modificării tipului de conducție. Evaporările au fost făcute în vid de 10^{-5} torr pentru diferite viteze de evaporare ($t_{evaporare}$ a fost variată între 580 și 1050°C). Încercările de a crește PbSe pe suporturi de LiF nu au fost încununate de succes [281]. În lucrarea [283] este analizată creșterea epitaxială a PbSe pe fața (001) a PbS, temperatura suportului fiind menținută în jurul valorii de 300°C.

Sulfura de plumb (PbS). Este unul dintre cei mai mult studiați compuși semiconductori de tipul $A^{IV}B^{VI}$. Primele straturi epitaxiale de PbTe au fost obținute de Ellemon și Wilman în 1948 pe diferite fețe ale cristalelor de NaCl [284]. În aceste experiențe temperatura suportului a fost variată între 20°C și 400°C. Pe fața (001)

Scanned with OKEN Scanner

a cristalului de NaCl creşteau macle de PbS formate din planele (111) şi (332) pe cînd pe feţele {111} şi {443} ale NaCl nu creşteau straturi cu macle. Încălzirea în vid la $t = 200 \div 300°C$ a straturilor neorientate de PbS depuse pe (111) a NaCl la $t_s = 100 \div 150°C$, conduce la formarea straturilor monocristaline cu structură defectă. De menţionat că vidul în experienţele lui Elleman şi Wilman nu era prea bun, fiind în jurul a 10^{-3} torr; astfel se şi explică diferitele orientări care apar pe diferite feţe uneori cu macle şi cu o structură mai bună abia la temperaturi înalte ($t_s \approx 400°C$).

Epitaxia PbS pe NaCl este de asemenea descrisă în lucrările [271, 283], [285 ÷ ÷ 288]. În lucrarea [288] se arată că aspectul exterior al PbS depinde de grosimea stratului şi temperatura suportului. Majoritatea cercetătorilor menţionaţi mai sus consideră că temperatura optimă a cristalului de NaCl, pentru obţinerea straturilor monocristaline de PbS este de 350 ÷ 400°C.

Sergheeva şi col. [221] au studiat epitaxia PbS pe mică găsind că temperatura optimă de creştere epitaxială pe acest suport este de 300°C. După cum s-a mai menţionat, cu asemenea compuşi binari au fost realizate heterojoncţiuni epitaxiale obţinute prin evaporare în vid. Distler şi col. [287, 289] au studiat stadiile iniţiale de creştere epitaxială a PbS pe diferite suporturi, precum şi efectele de „decorare" cu PbS a suprafeţelor respectivelor suporturi (v. şi cap. 5).

3.3.3.3. Compuşi semiconductori de tipul $A^{III}B^{V}$

Obţinerea straturilor epitaxiale ale acestor compuşi prin metode de evaporare în vid prezintă mari dificultăţi datorită faptului că respectivii compuşi se disociază puternic în regiunea temperaturilor de evaporare; în plus, aceşti compuşi au o componentă mult mai volatilă decît cealaltă, ceea ce impune metode speciale de evaporare şi condensare.

Combinaţiile indiului (InSb, InAs, InP). Pentru obţinerea *straturilor epitaxiale de InSb* s-a folosit cu predilecţie metoda Vekşinski modificată de Günter sub varianta cunoscută ca metoda celor trei temperaturi [294—296]; această metodă a fost analizată amănunţit în primul capitol şi constă în reglarea corespunzătoare a temperaturilor suportului şi celor două evaporatoare astfel încît să se obţină straturi cu compoziţie stoechiometrică. Bune rezultate în acest sens au fost obţinute de Şalimova şi Guliaev care au preparat straturi epitaxiale de InSb (folosind metoda celor trei temperaturi) pe suporturi de mică, NaCl, KBr şi sticlă [297]. În aceste experienţe temperaturile de evaporare au fost cuprinse între 880 şi 1050°C pentru In, între 500 şi 670°C pentru Sb, iar temperatura suportului era cuprinsă între 380 şi 500°C. Temperatura ridicată a suportului (T_s optimă $\approx 400°C$) este necesară atît pentru apariţia epitaxiei, cît mai ales pentru reevaporarea componentei mai volatile (Sb) care vine în cantitate mare pe suport. Prezenţa stibiului în surplus conferă acestui compus o conducţie electronică.

Straturi monocristaline de InSb nu au putut fi obţinute decît pe suporturi monocristaline din acelaşi material [298]. În aceste experienţe s-a folosit metoda evaporării instantanee a unor cantităţi discrete de substanţă introdusă în evaporator cu ajutorul unui vibrator special (v. cap. 1). Pentru $t_s < 460°C$ aceste straturi conţineau o singură fază, iar la temperaturi mai ridicate conţineau indiu în surplus, ca urmare a reevaporării Sb. Cele mai bune rezultate au fost obţinute pentru suporturi degazate în vid ($5 \cdot 10^{-7}$ torr) la 450°C, supuse bombardamentului ionic [298].

Metoda evaporării discrete (instantanee) a InSb a fost folosită cu succes de Semiletov şi Agalardze [299, 300]. Ei au folosit suporturi de sticlă, cuarţ şi mică. Deşi în stare masivă de monocristal InSb cristalizează în sistem cubic, în straturile epi-

Scanned with OKEN Scanner

taxiale obținute de autorii menționați au fost observate atît modificația cubică cît și cea hexagonală. Datorită numărului mare de defecte de împachetare conținute, aceste straturi nu aveau o structură monocristalină, deși în ceea ce privește compoziția, aceasta se apropie mult de cea stoechiometrică. Trebuie menționat că respectarea compoziției inițiale în cazul evaporării instantanee nu apare ca rezultat al lipsei de disociere a compusului (această disociere existînd totuși, după cum s-a amintit și în paragraful 1.3), ci mai ales datorită faptului că la temperaturi ridicate în faza de vapori de deasupra compusului cele două componente există în egală măsură. Bineînțeles că temperatura suportului va determina în mod hotărîtor care din cele două componente se condensează în mai mare măsură, determinînd astfel și compoziția compusului [243].

Iurasova și col. [290] au obținut straturi epitaxiale de InSb prin pulverizare catodică cu ioni de neon, în condițiile similare în care a obținut straturi epitaxiale de CdS ($2 \div 3$ kV, $p = 10^{-2} \div 10^{-3}$ torr). Ca suporturi au fost folosite mica și cristale de NaCl, încălzite la $t_s \geqslant 300°C$. În afara orientărilor de tip paralel, în aceste experiențe s-au observat și orientările (111), (110) InSb//(100) NaCl. În general straturile epitaxiale conțineau cristale cubice de InSb, uneori observîndu-se și urmele existenței altei faze. Straturi epitaxiale de InSb obținute prin pulverizare catodică au fost studiate de asemenea în lucrările [301, 302].

Arseniura de indiu (InAs) și fosfura de indiu (InP). Au fost mai puțin studiate sub formă de straturi subțiri epitaxiale, datorită dificultăților mari de obținere (conțin cîte un element foarte volatil: As sau P).

Fosfura de indiu a fost obținută de Günter, împreună cu alte combinații de tipul $A^{III}B^{V}$ (InAs și InSb), folosind metoda celor trei temperaturi [295, 216, 303]. Apar însă dificultăți datorită faptului că la temperaturi epitaxiale compusul InP este instabil. Astfel, autorii [304, 305] au depus, prin metoda evaporării discrete, InP pe suporturi de germaniu, observînd apariția cristalelor orientate la temperaturi $t_s \approx 100°C$; la $t_s = 200 \div 250°C$ apar straturi epitaxiale cu macle, care dispar pentru temperaturi $t_s \approx 300°C$; în același timp însă are loc reevaporarea fosforului de pe suport, astfel încît pot apare straturi cu surplus de indiu.

Ugai și col. (306] au depus mai întîi In pe suporturi de NaCl, după care au depus fosfor ca să apară în surplus. Pentru temperatura de 400°C o mare parte din fosforul în surplus se reevapora, astfel că se formau straturi de InP cu compoziție stoechiometrică, dar cu o structură policristalină.

Straturile epitaxiale de InAs au fost obținute mai ales prin evaporare discretă (instantanee) de Vlasov și Semiletov [307, 308] care au descris amănunțit structura și proprietățile acestor straturi. Au fost folosite suporturi de mică, Si, Ge, GeAs, cuarț, rubin și NaCl. Temperatura suportului a fost variată între 150 și 560°C, temperatura evaporatorului fiind egală cu 1100°C. Pentru $t_s < 400°C$ straturile respective se condensează cu surplus de In care dispare la $t_s \approx 400°C$. Probele conțin și o oarecare cantitate de cristale hexagonale (pe electronograme apare inelul caracteristic $(10\bar{1}0)$. Ca și în cazul altor compuși semiconductori, odată cu ridicarea temperaturii suportului se observă creșterea dimensiunilor (liniare) ale cristalitelor de InAs, de la $L < 10^{-5}$ cm pentru $t_s < 400°C$, pînă la $L \leqslant 3 \cdot 10^{-4}$ cm pentru $400°C < t_s \leqslant 540°C$. Pentru $t_s > 540°C$, pe stratul continuu de InAs se formează „picături solide" mari, iar la $t_s \approx 600°$ proba constă din picături (insulițe) izolate care conțin mult In în surplus. După un tratament termic timp de 4 h la 400°C se obțin electronograme caracteristice probelor obținute la 400°C, care atestă numai prezența InAs (fără indiu).

Folosind metoda evaporării discrete autorii [304, 305] au mai obținut straturi epitaxiale de InAs și pe suporturi de Ge, apariția cristalitelor orientate observîndu-se

Scanned with OKEN Scanner

abia la $t_s = 350°C$. La $t_s \approx 450°C$ creșteau straturi epitaxiale cu macle care nu mai apăreau în cazul probelor obținute la $t_s \approx 500°C$; la această temperatură însă se observă puternica reevaporare a arsenului. Temperatura de evaporare a compusului a fost în aceste experiențe egală cu 1500°C.

Straturi epitaxiale de InAs, împreună cu alți compuși de tipul $A^{III}B^{V}$, au fost obținute de Günter prin metoda celor trei temperaturi [294—296, 303, 309]. În acest scop s-au folosit suporturi de cuarț încălzite la diferite temperaturi; s-a găsit că „intervalul stoechiometric" al temperaturilor suportului pentru InAs este cuprins între 230 și 680°C, deși straturi epitaxiale se obțineau într-un domeniu mult mai îngust.

Combinațiile galiului (GaP, GaAs, GaSb). Straturi epitaxiale de GaP au fost obținute de Richards și col. folosind metoda evaporării discrete într-un vid de ordinul a 10^{-5} torr. Grosimea straturilor depuse pe Ge sau GaF_2 varia între 0,2 și 10 μ pentru viteze de evaporare cuprinse între 3 și 30 Å/s [304, 305]. Cristalitele orientate de GaP apăreau abia la $t_s = 400°C$, iar straturi epitaxiale creșteau pe suporturi încălzite la $500 \div 540°C$; pe la 560°C componenta volatilă (P) se reevapora din nou de pe suport. Temperatura de evaporare a materialului (GaP) era de 1500°C [305]. Rezultate similare pentru epitaxia GaP au fost comunicate și în lucrarea [310].

O metodă interesantă de obținere a straturilor epitaxiale de GaP, GaAs, GaSb și $Ga(P_xAs_{1-x})$ $(0 \leqslant x \leqslant 1)$ a fost comunicată de Uspenski [311]. În această metodă elementele grupei a III-a au fost evaporate împreună cu un oxid propriu, iar din alt cuptor separat au fost evaporate elementele grupei a V-a. De exemplu, pentru obținerea straturilor epitaxiale de GaP, dintr-un cuptor a fost evaporat amestec de Ga și Ga_2O_3, iar din alt cuptor s-a evaporat fosfor. În primul cuptor, la temperatura de 540°C, are loc reacția

$$Ga_2O_3 + 4Ga = 3Ga_2O, \qquad 3.3.11$$

iar la $t_{evap} = 600 \div 700°C$ începe evaporarea Ga_2O. Pe suport are loc reacția

$$5Ga_2O + 3P_4 = 10GaP + P_2O_5. \qquad 3.3.12$$

Temperatura suportului a fost aleasă suficient de ridicată pentru ca elementele volatile ale grupei a V-a să se reevapore; astfel, pentru GaSb s-a ales $t_s = 400 \div 600°C$, iar pentru GaP, GaAs și $Ga(P_xAs_{1-x})$ s-a luat $t_s = 400 \div 700°C$. Cu toate că s-au folosit clivaje proaspete de NaCl, nu s-au putut obține straturi monocristaline, probabil datorită prezenței oxizilor.

Straturi epitaxiale de GaAs au fost obținute atît prin metoda celor trei temperaturi cît și prin evaporarea instantanee (discretă) a compusului. Printre primii care au obținut straturi de GaAs folosind metoda evaporării discrete a fost Müller [312]. S-au folosit fețele (110), (100) și (111) ale cristalelor de germaniu încălzite între 300°C și 670°C. Pînă la 300°C se obțineau straturi amorfe de GaAs, iar peste 670°C începe disocierea GaAs pe suport. Pentru $t_s > 600$ se obțineau straturi epitaxiale de GaAs cu orientări diferite, în funcție de fața suportului, ca de exemplu:

$$(0001)\ [10\bar{1}0]\ GaAs_{ex} \parallel (111)\ [01\bar{1}]\ Ge,$$

$$(22\bar{4}3)\ [1\bar{1}00]\ GaAs_{ex} \parallel (110)\ [1\bar{1}0]\ Ge,$$

$$(122)\ [0\bar{1}\bar{1}]\ GaAs_{maclat} \parallel (100)\ [011]\ Ge.$$

Apariția maclelor în GaAs are loc mai ușor după planul (111) pentru temperaturi intermediare ale suportului. În multe cazuri apar porțiuni cu cristale hexagonale

Scanned with OKEN Scanner

și defecte de aranjare. Viteza de creștere a stratului era de $2 \div 30$ Å/s, iar grosimea stratului varia între 0,4 și 4,0 μ [312].

Folosind metoda evaporării discrete au fost obținute straturi epitaxiale de GaAs, împreună cu alți compuși de tipul $A^{III}B^{V}$ de către Richards și al. [304, 305]. Condensarea s-a făcut pe suporturi de GaAs, CaF_2 sau Ge, în vid de 10^{-5} torr, pentru temperaturi de evaporare cuprinse între 1350 și 1800°C. În acest scop s-au folosit fețele (111) a GaAs și (111) a CaF_2. Temperatura de cristalizare orientată era în jurul a 400°C, iar straturi epitaxiale au crescut pentru $t_s = 475 \div 560$°C; reevaporarea As de pe suport începea încă de la 535°C, ceea ce îngreuna formarea straturilor epitaxiale curate. Folosind metoda evaporării instantanee au fost crescute straturi epitaxiale de GaAs și pe suporturi de NaCl [316].

Davey și Pankey [313, 314], folosind metoda celor trei temperaturi, au obținut straturi policristaline de GaAs pe suporturi de sticlă sau cuarț. În aceste experiențe Ga a fost evaporat la 940°C, iar As la 295°C, pentru temperaturi ale suportului cuprinse între 175 și 450°C și în vid de 10^{-6} torr. Folosind aceeași metodă s-au obținut [315] straturi parțial orientate cu reflexe suplimentare pe electronograme, în cazul depunerii pe NaCl încălzit la 550°C. În lucrările [313 ÷ 315] se arată că pentru $t_s < 220$°C se obțin straturi amorfe; în domeniul $220° < t_s < 300$°C în straturile respective predomină textura [110], iar pentru $t_s > 300$°C textura [111].

Molnar și al. [319] au obținut straturi epitaxiale de GaAs prin pulverizare catodică cu ioni de argon în următoarele condiții: $p = 0{,}025 \div 0{,}12$ torr, $U = -1{,}25 \div -2{,}4$ kV, $i = 0{,}8 \div 0{,}02$ mA/cm², $\tau = 110 \div 150$ min. Ca suporturi au fost folosite monocristale de Ge. Pe fețele (100), (110) și (111) ale Ge se formează straturi epitaxiale de GaAs la $t_s > 540$°C. La $t_s \approx 500$°C apar straturi texturizate; pentru $t_s < 560$°C se formează deja un număr mare de defecte și în special macle. S-a constatat că temperatura epitaxială optimă, în condițiile arătate mai sus, este egală cu 570°C. Dacă se mărește temperatura suportului peste 500°C creșterea epitaxială încetează, întrucît are loc o puternică disociere a compusului pe suprafața fierbinte a suportului; în aceste condiții stratul conține un amestec de Ga și GaAs policristalin.

Cu creșterea epitaxială a GaAs prin pulverizare catodică s-au ocupat și Evans și Noreiko [318]. Ei au constatat că structura straturilor obținute se îmbunătățește cu scăderea presiunii gazelor reziduale. Inițial s-a făcut un vid înaintat de $3 \cdot 10^{-10}$ torr, iar suporturile de NaCl au fost clivate în vid. S-a folosit argon spectral la $p = 0{,}1$ torr; alte condiții au fost următoarele: $U = -2{,}7$ kV, $t_s = 27 \div 400$°C, $v_c \approx 300$ Å/min. Cele mai bine orientate probe s-au obținut la $t_s \approx 300$°C. La temperatura camerei orientarea era arbitrară, iar peste 300°C gradul de orientare se micșora. De notat că în cazul rupturii (clivării) cristalelor de NaCl în aer, nu se puteau obține straturi epitaxiale de GaAs nici în cele mai „optime" condiții de pulverizare.

Influența vitezei de creștere a stratului asupra structurii acestuia a fost studiată în lucrarea [319]. Această viteză a fost modificată prin varierea tensiunii catodice între -1 și -4 kV, temperatura suportului fiind constantă și apropiată de cea optimă (~ 250°C). S-a constatat că gradul de orientare crește cu viteza de condensare, astfel încît pentru $v_c = 300$ Å/min se obțin straturi epitaxiale de GaAs cu o structură perfectă [319].

Straturile epitaxiale de GaSb au fost mai puțin studiate decît cele de GaAs. Folosind metoda evaporării instantanee Aithojin și Semiletov au obținut straturi subțiri de GaSb pe NaCl și pe mică [320, 321]. Pentru $t_s < 180$°C, pe suporturi de NaCl se formează straturi amorfe de GaSb, iar pentru $t_s > 200$°C se obțin straturi policristaline dar nu epitaxiale. Pe mică s-au obținut straturi epitaxiale, dar nu cu o structură perfectă, avînd orientarea (111) GaSb//(0001) mică. În aceste experiențe

Scanned with OKEN Scanner

temperatura suportului a fost ridicată pînă la 620°C; creşterea în continuare a temperaturii suportului este însoţită de o puternică disociere a compusului condensat; de aceea se impune micşorarea timpului de condensare prin mărirea vitezei de evaporare.

3.4. Recristalizarea straturilor subţiri. Straturi subţiri reotaxiale

Recristalizarea straturilor subţiri se obţine de obicei prin tratamentul termic în vid sau în gaze inerte a probelor, pentru obţinerea straturilor monocristaline sau a straturilor cu o bună structură cristalină (policristalină, texturizată etc.). Uneori, această metodă este folosită pentru obţinerea straturilor cristaline prin transformarea structurii amorfe a probelor obţinute pe suporturi încălzite insuficient.

În cazul straturilor subţiri sensibile la anumiţi factori sau agenţi fizici (lumină, căldură, radiaţii etc.), cum este cazul straturilor compuşilor semiconductori, s-a observat că sensibilitatea acestor straturi creşte în urma tratamentului termic făcut odată cu recristalizarea probelor. S-a pus întrebarea dacă răspunzător de acest fapt este numai procesul de îmbunătăţire a structurii cristaline, sau în acelaşi timp în strat sînt introduşi unii agenţi *activatori* — impurităţi (tratamentul se făcea uneori în atmosferă deschisă) — care, mai ales în cazul semiconductorilor, pot influenţa puternic proprietăţile fizice ale probelor. Într-adevăr, s-a constatat că în timpul tratamentului termic în aer, oxigenul poate pătrunde în stratul subţire modificîndu-i în sens pozitiv sau negativ proprietăţile. Experienţe ulterioare făcute mai ales cu straturile subţiri ale compuşilor $A^{II}B^{VI}$ au condus la concluzii certe în ceea ce priveşte activarea controlată prin recristalizarea probelor. Principalii activatori ai straturilor subţiri de CdS, ZnS, ZnSe, CdTe etc. sînt Cu, Ag, Mn, Pb etc., iar ca al doilea activator (numit şi *coactivator*) au fost folosiţi Cl, In şi I [322].

În ceea ce priveşte obţinerea diferitelor *substanţe luminofore* sau cu proprietăţi fotoelectrice, sub formă de straturi subţiri, se deosebesc următoarele stadii caracteristice: 1) obţinerea straturilor subţiri; 2) recristalizarea lor; 3) activarea probelor. Cu toate acestea după cum s-a constatat adeseori — şi despre acest lucru s-a menţionat mai sus — ultimele două procese pot fi făcute să decurgă concomitent; uneori, însă, cele două procese nici nu pot fi separate. Într-adevăr, tratamentul termic îndeplineşte două funcţii şi anume: 1) stimulează creşterea cristalitelor din strat şi îmbunătăţirea structurii cristaline, texturizarea etc. şi 2) activează difuzia diferitelor impurităţi în aceste cristalite sau spre suprafaţa probelor [323]. De cele mai multe ori este greu de deosebit procesul de activare de cel de recristalizare mai ales atunci cînd pentru recristalizare se folosesc stimulatori sub forma unor pelicule depuse pe suprafaţa stratului. Pentru CdS şi alţi compuşi, cei mai buni activatori (cum sînt Ag, Cu şi posibil şi Au) sînt în acelaşi timp şi buni stimulatori ai procesului de recristalizare.

Rolul peliculei metalice sau de oxid de la suprafaţa stratului este cu mult mai complex, protejînd stratul de influenţa altor agenţi în timpul cristalizării şi împiedicînd evaporarea stratului sau a componentei mai volatile în cazul compuşilor. Aceste efecte, precum şi altele, la început au fost puse în evidenţă accidental, la straturile oxidate ale unor compuşi supuse tratamentului termic pentru omogenizarea sau recristalizarea lor. Ulterior au fost folosite în mod expres unele pelicule depuse pe suprafaţa stratului, mai ales pelicule metalice de Ag, Cu etc., care în acelaşi timp s-au dovedit şi foarte buni activatori. Printre primele experienţe de acest fel trebuie menţionate cele ale lui Gilles şi Cakenberghe făcute cu straturi subţiri de CdS [324]. Pentru aceste straturi au fost folosite metale diferite, ca Ag, Pb, Cu,

Scanned with OKEN Scanner

In, Bi, Al și Zn, găsindu-se o temperatură de prag (de cristalizare) de ordinul a 500 ÷ ÷ 600°C. În aceste experiențe cristalitele de CdS creșteau foarte mult, atingînd dimensiuni de ordinul milimetrilor; în unele experiențe s-au obținut porțiuni monocristaline cu dimensiuni pînă la 12 mm [322, 324].

Addis reluînd cercetările asupra recristalizării straturilor de CdS a găsit că temperatura de recristalizare în cazul folosirii peliculelor de Cu și Ag este de ordinul a 350°C, iar Pb și In nu conduc (totdeauna) la recristalizare.

În lucrarea [326] este cercetat modul de recristalizare a straturilor subțiri de ZnSe. Experiențe de tratament termic și recristalizare a straturilor subțiri de ZnSe au fost făcute de Dima [236], iar în cazul straturilor subțiri de ZnTe de Spînulescu [231]. În articolul de sinteză al lui Wecht [322] sînt descrise și alte metode de recristalizare și activare ale straturilor subțiri ale compușilor $A^{II}B^{VI}$ (CdSe, ZnSe, ZnS etc.). Este demn de menționat că Wecht a relevat insuficiența *metodei lui Gilles și Cakenberghe* [324] în ceea ce privește valoarea mare a cantității de activator introdusă în strat folosind acest procedeu. El propune o nouă metodă, și anume recristalizarea straturilor de tipul $A^{II}B^{VI}$ în lichid organic inert care să conțină cantitatea bine dozată de activator [327]. În acest scop stratul subțire este una cu lichidul organic stabil pînă la 300 ÷ 400°C, de exemplu cu un lichid siliconic de tip DS-704 (sau pe bază de eter), care conține metalul activ sub formă coloidală. Cristalizarea se face la temperaturi destul de joase ($\approx$ 200°C), iar stratul subțire astfel tratat prezintă proprietăți fotoconductoare foarte bune. Forma cristalitelor care cresc în aceste straturi poate fi diferită; astfel, în funcție de lichidul folosit și de activator, pot crește cristale în formă de plăci, de pene de pasăre, de *sferolite*, de *dendrite* (la ZnSe, CdS etc.).

Șalimova, Andrușko și col. au supus recristalizării straturi subțiri de CdS obținute pe sticlă sau pe un strat de Au depus pe sticlă [210]. După cum au arătat cercetările făcute de aceștia, straturile subțiri de CdS obținute pe suporturi de sticlă încălzite la temperatura de 200°C conțin atît cristale cubice cît și hexagonale orientate preferențial (planșa IV, a). În urma tratamentului termic în aer la 300°C timp de 2 h, s-a observat o îmbunătățire considerabilă a structurii cristaline, precum și o transformare de fază; în final probele nu mai conțineau decît cristalite de CdS cu structură hexagonală (planșa IV, b). Cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul recristalizării straturilor de CdS obținute pe Au depus pe sticlă la temperaturi ale suportului egale cu 300°C (este adevărat că t_s este mai mare!); gradul de orientare al cristalitelor acestor probe supuse tratamentului termic în argon la 520°C, în prezența unei pelicule de Ag, conform metodei Gilles și Cakenberge, creștea foarte mult [219].

Unul din procedeele cele mai bune de activare și recristalizare a straturilor subțiri ale compușilor $A^{II}B^{VI}$ constă în introducerea lor completă într-o masă (matriță) de substanță sub formă de praf și supusă apoi tratamentului termic. În matrița respectivă se află respectivi activatori sau substanțe care să conducă la îmbunătățirea compoziției stoechiometrice; astfel, în cazul CdS care conține Cd în surplus, se poate efectua recristalizarea în praf de CdS cu mult sulf sau numai în sulf sub formă de praf [328].

Recristalizarea straturilor subțiri ale compușilor de tipul $A^{III}B^{V}$ a întîmpinat dificultăți pentru temperaturi de recristalizare (și activare) ridicate, datorită volatilității elementului din grupa a V-a (As, P). Cu toate acestea, folosindu-se metoda Giller și Cakenberghe [324], au putut fi recristalizate straturile de GaAs, InSb, InAs etc. cu ajutorul unei pelicule metalice (în general Ag) depuse pe suprafața stratului. InSb a fost supusă recristalizării la 300°C, ceea ce a condus la scăderea numărului de defecte, a numărului de granițe intercristaline (ca urmare a creșterii

Scanned with OKEN Scanner

dimensiunilor cristalitelor) și implicit la o mărire a mobilității purtătorilor în aceste straturi. Williamson a obținut pentru μ_n în InSb valori de ordinul a 13 000 $cm^2/V \cdot s$, în urma recristalizării straturilor respective la temperaturi ridicate ($\sim$ 465°C) [329]. Cu recristalizarea straturilor de InSb, InAs etc. s-au mai ocupat și autorii lucrărilor [308, 309, 330]. După cum s-a arătat în lucrările [308, 309], prin tratarea termică a straturilor subțiri de InAs se obține o omogenizare a probelor în urma reacției componentelor în surplus, o creștere a dimensiunilor cristalitelor, ordonarea și îmbunătățirea structurii lor cristaline etc.

S-au făcut încercări de recristalizare a straturilor subțiri de Ge folosind fasciculul electronic [331]; în straturile de Ge depuse pe sticlă au fost obținute, prin recristalizare, cristalite cu dimensiuni pînă la 0,5 mm; cercetări de recristalizare a straturilor de Ge depuse pe safir folosind o variantă a topirii zonale au fost făcute de Maserjion [332]; în acest sens el a folosit fasciculul unui microscop electronic la un curent de 10 μA și o tensiune de 50 kV (temperatura locală pe suprafața probei atingea valori de 800 ÷ 850°). Maserjion, baleind fasciculul electronic într-un mod circular, a obținut o bună recristalizare și mobilități ridicate în straturile respective, apropiate de valorile întîlnite în cazul monocristalelor.

Straturile subțiri reotaxiale au fost obținute prin procedee speciale pe suporturi cristaline sau amorfe în scopul realizării diferitelor dispozitive semiconductoare. Atît metodele epitaxiale cît și cele de recristalizare urmăresc în esență obținerea unor straturi cu defecte cît mai puține, cu cristalite mari, orientate, sau straturi complet monocristaline. Este de dorit, mai ales la realizarea circuitelor integrate și a altor dispozitive electronice, să se folosească asemenea probe sau straturi care să conțină porțiuni mari monocristaline cu proprietăți apropiate de cele ale monocristalelor. În ceea ce privește obținerea straturilor subțiri monocristaline pe suporturi de altă natură (heteroepitaxie) sau cu structură amorfă, au fost întîmpinate mari greutăți printre care pot fi menționate, mai ales, diferența dintre coeficienții de dilatare termică, asperitățile și natura suprafeței suportului etc.

Prin metoda creșterii reotaxiale dificultățile de mai sus sînt înlăturate, întrucît suportul, care poate avea o suprafață oarecare (ceramică cu asperități inerente, alte materiale), este acoperit în prealabil cu un „*email*" de structură sticloasă care, la temperatura de depunere a stratului, se află în stare lichidă. În acest caz fluctuațiile termice ale suprafeței emailului lichid asigură o mobilitate ridicată a atomilor substanței depuse și, ca atare, numărul centrelor de cristalizare scade apreciabil, creindu-se astfel condițiile creșterii unui strat subțire monocristalin. În urma răcirii treptate a suportului și emailului împreună cu stratul depus, are loc solidificarea emailului, iar stratul reotaxial de structură monocristalină își va păstra caracteristicile structural-mecanice, în funcție de natura și calitățile emailului folosit.

Cerințele pe care trebuie să le satisfacă un asemenea „email" sînt multiple, cele mai importante fiind:

1) să se afle în stare lichidă în acel interval de temperaturi în care are loc condensarea stratului monocristalin;

2) să nu intre în reacție cu materialul suportului sau cu materialul stratului depus;

3) coeficientul de dilatare termică al emailului nu trebuie să difere prea mult de cel al suportului și, mai ales, să difere cît mai puțin față de cel al materialului depus;

4) emailul nu trebuie să conțină substanțe care ar putea influența proprietățile electrofizice ale stratului reotaxial;

5) substanța (semiconductoare) depusă trebuie să adere la emailul lichid fără însă a se dizolva în el.

Scanned with OKEN Scanner

Evident, există foarte puține materiale care să satisfacă cel puțin parțial cerințele impuse emailului folosit în creșterea epitaxială. Pentru satisfacerea acestor cerințe se folosesc diverse amestecuri, multe din ele constituind secrete de fabricație.

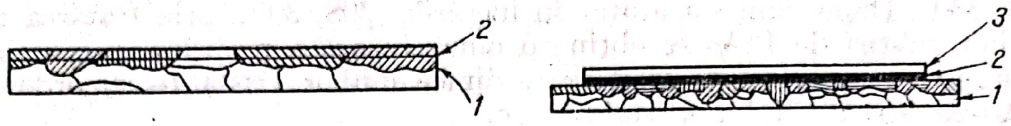


Fig. 3.16

Compoziția unui email folosit pentru creșterea straturilor reotaxiale de siliciu este următoarea: 72,4% SiO, 18% CaO și 2,5% MgO. Acest amestec este tratat la temperatura de 1400°C, rezultînd un email cu structură sticloasă (amorfă) care este depus sub formă de pelicule subțiri pe suporturile de ceramică pe care va fi crescut stratul de siliciu. La temperaturi ale suportului corespunzătoare creșterii monocristaline (reotaxiale) cuprinse în intervalul 700 ÷ 800°C emailul se topește formînd o peliculă lichidă pe fața suportului, peste care se condensează stratul reotaxial.

Rasmanis [333], folosind metoda creșterii reotaxiale a siliciului, a obținut straturi reotaxiale pe baza cărora a realizat diferite dispozitive semiconductoare cu joncțiuni *p-n*, cum sînt diodele și tranzistorii. În aceste experiențe siliciul a fost depus reotaxial prin transport din fază gazoasă, provenind din disocierea termică a tetraclorurii de siliciu în flux de hidrogen,

$$SiCl_4 + 2H_2 \rightarrow Si + 4HCl. \qquad 3.4.1$$

Ca suport a fost folosită ceramica pe bază de oxid de aluminiu (Al_2O_3). Fără email, stratul subțire obținut era policristalin, cu multe defecte și crăpături macroscopice, așa cum se vede și din figura 3.16, a. Dacă se folosește un strat sticlos de email, depus în prealabil pe suport, se obțin straturi reotaxiale (de Si) continue, cu o bună structură monocristalină (fig. 3.16, b). Straturi reotaxiale metalice, semiconductoare, sau magnetice se pot obține și prin evaporare termică în vid sau pulverizare catodică.

3.5. Straturi subțiri amorfe

Un solid *amorf* este definit prin lipsa oricărei periodicități a pozițiilor atomice la distanță mare. Această simplă reprezentare este sinonimă cu termenul de necristalin, dezordonat, sticlos, sau, în general, amorf. Electronogramele obținute prin difracție de electroni, efectuate pentru aceste materiale, nu prezintă inele (sau spoturi) de difracție caracteristice substanțelor cristaline; uneori se pot pune în evidență unul sau cîteva inele de difracție extrem de difuze și largi, relevînd o oarecare ordine la mică distanță. Există desigur unele delimitări între diferitele aspecte ale stării amorfe caracteristice pentru substanțele solide. O clasă specială de solizi o constituie așa-numiții *compuși semiconductori sticloși* studiați mai ales de Goriunova, Kolomiet etc. [334, 335].

Interesul față de solidele amorfe a crescut mult în ultimii ani (după 1968) mai ales după descoperirea *efectului Ovshinsky*, care prezintă mari perspective în tehnica circuitelor de comutare [336, 337]. De asemenea, triseleniura de arsen (As_2Se_3) este folosită ca sticlă optică de mulți ani [338]. Această sticlă, transparentă pentru domeniul infraroșu, este foarte mult folosită la realizarea prismelor, lentilelor sau

ferestrelor optice în aplicații speciale. Proprietățile sale electrice de semiconductor amorf au fost studiate mai în amănunt abia în ultimii ani. Spre deosebire de materialul cristalin, acest compus nu trebuie să aibă neapărat compoziție stoechiometrică, putînd să fie realizat, de exemplu, sub forma As_xSe_{1-x}, cu x pînă la 0,4.

Multe solide cristaline, cum sînt Ga, Ge, Si, InSb, GaAs, GeTe, Te, Se, As etc. pot apare sub formă amorfă în condiții speciale de solidificare (lentă) sau condensare (în special pe suporturi reci). Metoda condensării în vid sau a pulverizării catodice, precum și alte metode de obținere a straturilor subțiri, sînt indicate și pentru obținerea straturilor amorfe. În urma unor tratamente termice adecvate straturile subțiri amorfe ale substanțelor care pot avea structură cristalină, se transformă în straturi policristaline sau chiar monocristaline. Astfel, Ga depus la $2 \div 4°K$ este amorf; pe la 70°K are loc transformarea fazei amorfe în fază policristalină. Similar se întîmplă și în cazul altor materiale cum sînt Se, Te, Si, Ge etc.

Straturile subțiri de Se, care au atras de mult atenția asupra proprietăților lor fotoelectrice, obținute pe suporturi încălzite pînă la 70°C, posedă o structură amorfă și o rezistență de întuneric mare. Pentru temperaturi mai ridicate, în aceste straturi se observă apariția cristalitelor hexagonale de seleniu avînd conducție metalică; studiind cinetica cristalizării seleniului Heavens și Griffits au obținut straturi epitaxiale de seleniu pe suporturi cristaline de KBr [339]. Straturi subțiri amorfe de Te au fost obținute prin evaporare termică în vid de mai mulți cercetători [340, 341], iar cele de As au fost preparate prin același procedeu de Richter și alții [343, 344] [7].

Principalii semiconductori folosiți în știință și tehnică, adică Si, Ge, GaAs, InSb etc., pot fi de asemenea obținuți sub formă de straturi subțiri cu structură amorfă. Cel mai des este folosită evaporarea termică și condensarea în vid pe suporturi răcite sau slab încălzite. Evident, formarea stratului amorf și caracteristicile acestuia depind și de alte condiții experimentale. După cum s-a arătat în paragraful 3.3.2, pentru obținerea straturilor cristaline de germaniu și siliciu este necesară o anumită temperatură a suportului (temperatură „de prag"); sub această temperatură se obțin în general straturi amorfe de Ge și Si [151, 152, 346, 347].

Straturile amorfe de Ge depuse la temperatura camerei pot fi supuse recristalizării la temperaturi mai înalte; după cum se arată în lucrarea [347], cristalizarea acestor straturi are loc în urma încălzirii acestora la $400 \div 420°C$.

Datele analizei roentgenografice arată că Ge sub formă amorfă constă din „lamele suprapuse" caracterizate printr-o ordine bună, despărțite între ele prin domenii cu structură neordonată [346]. Un model de structură a straturilor amorfe de germaniu sau siliciu a fost propus de Grigorovici și col. [348 ÷ 350] [8].

Temperaturile de cristalizare sau recristalizare a straturilor subțiri de siliciu sînt în general mai ridicate decît la germaniu (v. paragraful 3.3.2). După cum au arătat cercetările lui Hass [151] și Scott [188], pentru temperaturi ale suportului mai mici de 600°C se obțin straturi subțiri amorfe de siliciu. Apariția stratului cristalin (monocristalin) are loc în urma recristalizării acestor straturi la temperaturi de ordinul a 800°C [188].

Mulți compuși au fost preparați sub formă de straturi subțiri amorfe, folosindu-se în acest scop diferite variante ale evaporării termice (cu fascicul electronic, evaporarea instantanee etc.) și pulverizării catodice. O tratare completă a metodelor de

---

[7] Date suplimentare despre obținerea straturilor subțiri amorfe ale elementelor sau compușilor se găsesc în lucrarea [345].

[8] Date mai recente asupra structurii germaniului amorf sînt furnizate în lucrarea [363].

Scanned with OKEN Scanner

obținere, a proprietăților și aplicațiilor straturilor amorfe ale compușilor, precum și a diferitelor elemente, este dată în articolul de sinteză [351].

Straturile amorfe de GeTe au fost obținute la temperatura camerei de Chopra și Bohl [352]. În urma iradierii cu electroni în microscopul electronic, au fost observate fenomene de recristalizare locală a acestor straturi amorfe și apariția unor formații cu cristalite sferolitice, precum și apariția unor regiuni dendritice. Faza cristalină în întreaga masă a respectivelor straturi apare la o temperatură de aproximativ 150°C [352].

Există diferite neconcordanțe în ceea ce privește temperatura critică (de prag) peste care apare faza cristalină sau în ceea ce privește temperatura de recristalizare a straturilor amorfe; aceste neconcordanțe sînt determinate, după părerea noastră, de diferența dintre condițiile experimentale de obținere a probelor, sau de condițiile de recristalizare (presiune, mediu, durată, activator etc.). Astfel, în cazul GaAs, Molnar și col. [353] au observat transformarea fazei amorfe în fază cristalină la 400°C, pe cînd Davey și Pankey [354] au găsit că această transformare poate avea loc chiar la 220°C.

Autorii lucrării [355] au studiat o serie de compuși binari printre care în mod deosebit As_2Se_3 și As_2Te_3 în stare amorfă. Probele au fost obținute prin evaporare în vid pe suporturi din material sintetic solubil în acetonă (de exemplu șelac) pentru temperaturi ale suportului de —10°C sau +20°C. S-au folosit diferite viteze de depunere, obținîndu-se probe cu grosimi variabile. Unele straturi au fost tratate termic timp de o oră la diferite temperaturi. În vederea studierii probelor prin difracție de electroni, acestea au fost separate prin dizolvarea parțială sau totală a suportului în acetonă la temperatura de —10 și respectiv +20°C.

Prin metode similare celor descrise în [355] au fost obținute straturi amorfe de GaSb cu grosimi de 300 ÷ 700 Å, pe suporturi solubile în acetonă, pentru $t_s = 20$°C [356]. După separarea stratului de suport, proba era introdusă în electronograf unde, în unele cazuri, era supusă tratamentului termic cu ajutorul unui cuptor special. Apariția fazei amorfe era independentă de viteza de evaporare.

O mare atenție a fost acordată obținerii diferiților oxizi în stare amorfă sau vitroasă (sticloasă) în scopul folosirii lor în microelectronică, optică (filtre), *dispozitive ovonice* etc. Shiajiri [357] a studiat cristalizarea straturilor amorfe de TiO_2 preparate prin evaporare termică în vid la temperatura camerei[9].

În ultimii ani se studiază intens sisteme binare (Ge-Te, As-Te, As-Si, Te-Si), ternare (As-Si-Ge, As-Si-Te (S, Se), As-Ge-Te (S, Se), As-S-Se, As-Sb-Se) și cuaternare (As-Si-Te-Ge, As-Si-Se-Ge), care posedă structură amorfă. Kolomiеț [335, 359] a studiat mai multe sisteme pseudobinare cu structură amorfă, printre care As_2S_3-As_2Se_3-As_2Te_3, As_2Se_3-Sb_2Se_3, stabilindu-se domeniile stării sticloase (amorfe) și cele ale stării cristaline. O mare atenție a fost acordată studierii compușilor amorfi în cadrul Institutului de Fizică din București. Colectivele de cercetători din cadrul respectivului institut studiază intens, pe lîngă Ge și Si sub formă de straturi amorfe, și diferite compoziții ternare sau cuaternare care au ca bază aliajul As-Te-Si(Ge). Astfel au fost obținuți și studiați compuși amorfi ca As_2Te_3, $AsTe_2Si$, $As_{25}Si_{25}Te_{50}$, $As_{30}Si_{20}Te_{50}$, $As_{15}Si_{25}Te_{60}$ etc., precum și alte materiale amorfe [359 ÷ 362].

[9] Un articol de sinteză asupra metodelor de preparare și proprietăților straturilor subțiri cu structură sticloasă este cel al lui Pliskin, Kerr și Perri [358]. În această lucrare se cercetează în special oxizii de siliciu, aluminiu, wolfram, vanadiu (SiO, SiO_2, Al_2O_3) etc.

Scanned with OKEN Scanner

Bibliografie

1. H. C. THEURER şi al., „Proc. IRE", *48*, 1942 (1960).
2. L. E. COLLINS, O. S. HEAVENS, „Proc. Phys. Soc.", *B65*, 825 (1952).
3. S. A. SEMILETOV, „Trudî Instituta Kristallografii", *11*, 121 (1955).
4. G. A. KUROV şi al., „D.A.N. S.S.S.R.", *110*, 970 (1956).
5. S. A. SEMILETOV, „Kristallografia", *1*, 542 (1956).
6. G. A. KUROV şi al., „Kristallografia", *2*, 56 (1957).
7. N. N. SEFTAL şi al., „Izv. A. N. S.S.S.R.", ser. fiz., *21*, 144 (1957).
8. A. P. MELNIKOV, „J. N. H.", *2*, 233 (1957).
9. H. SCHAFER şi al., „Z. anorg. u. allegem. Chem.", *274*, 250 (1953).
10. R. F. LEVER, „J. Chem. Phys.", *37*, 1078, 1174 (1962).
11. T. OKADA şi al., „Japan J. Appl. Phys.", *2*, 780 (1963).
12. I. SPÎNULESCU, „Automatica şi Electronica", *9*, 163 (1965).
13. G. I. DISTLER, „Rost Kristallov", *8*, 108, (1968).
14. R. C. NEWMAN, „Phil. Mag.", *2*, 750 (1967).
15. N. CABRERA, „Mem. Sci. Rev. Met.", *62*, 205 (1965).
16. P. P. LUFF, M. WHITE, „Thin Solid Films", *6*, 175 (1970).
17. L. HOLLAND (sub red.), *Thin Film Microelectronics*, Chapman and Hall, London, 1965.
18. H. C. THEURER, „J. Electrochem. Soc.", *108*, 649 (1961).
19. E. F. CAVE, B. R. CZORNY, „R. C. A. Rev.", *24*, 523 (1963).
20. H. C. THEURER, „J. Electrochem. Soc.", *109*, 742 (1962).
21. E. I. GHIVARGHIZOV, „F. T. T.", *6*, 1804 (1964).
22. C. H. Li, „Phys. Stat. Sol.", *15*, 419 (1966).
23. L. S. PALATNIK, I. I. PAPIROV, *Epitaxialnîe plenki*, Nauka, Moskva, 1971.
24. F. G. BYLANDER, „J. Electrochem. Soc.", *109*, 1171 (1962).
25. W. H. SHEPHARD, „J. Electrochem. Soc.", *112*, 988 (1965).
26. N. N. ŞEFTAL (sub. red.), *Kristallizaţia iz gazovoi fazî*, Mir, Moskva, 1965.
27. E. I. GHIVARGHIZOV, „F. T. T.", *5*, 150 (1963).
28. N. ŞEFTAL, E. I. GHIVARGHIZOV, „Kristallografia", *9*, 686 (1964).
29. N. P. KOKORIŞ, „Rost Kristallov", *3*, 357 (1961).
30. L. M. DENNIS, H. L. HUNTER, „J. Am. Chem. Soc.", *51*, 1151 (1929).
31. A. N. STEPANOVA, E. I. GHIVARGHIZOV, „F. T. T.", *5*, 3034 (1963).
32. H. C. THEURER, „J. Electrochem. Soc.", *107*, 29 (1960).
33. W. STEINMAIER, „Philips Res. Repts.", *18*, 75 (1963).
34. A. REISMAN, S. A. ALYANAKYAN, „J. Electrochem. Soc.", *111*, 1154 (1964).
35. R. F. LEVER, „IBM J. Res. and Dev.", *8*, 460 (1964).
36. R. MOEST, B. SHUPP, „J. Electrochem. Soc.", *109*, 1061 (1962).
37. T. OKADA şi al., „Japan J. Appl. Phys.", *2*, 780 (1963).
38. J. E. MAY, „J. Electrochem. Soc.", *112*, 710 (1965).
39. S. M. MENDELSON, „J. Appl. Phys.", *36*, 2525 (1965).
40. S. K. TUNG, „J. Electrochem. Soc.", *112*, 436 (1965).
41. S. S. BRENNER, „Acta Met.", *7*, 519 (1959).
42. A. VAN HOOK, *Crystallisation*, Rheinhold, New York, 1962, p. 22.
43. A. S. LITOVICI, V. V. HARCENKO, în *Kristallizaţia tonkih plenok*, F.A.N., Taşkent, 1970, p.3.
44. A. E. KIV, în *Kristallizaţia tonkih plenok*, F.A.N., Taşkent, 1970, p. 33.
45 E. I. GHIVARGHIZOV, „F. T. T.", *6*, 1804 (1964).
46. E. I. GHIVARGHIZOV, „Rost Kristallov", *5*, 144 (1965).
47. H. C. LI, „Phys. Stat. Sol.", *15*, 419 (1966).
48. I. D. CISTEAKOV, *Autoreferatul tezei de doctorat*, Moskva, 1967.
49. R. C. WAGNER, W. C. ELLIS, „Appl. Phys. Lett.", *4*, 89 (1964).

Scanned with OKEN Scanner

50. H. NELSON, „J. Appl. Phys.", *17*, 81 (1966).
51. B. A. JOICE, R. R. BRADLEY, „J. Electrochem. Soc.", *110*, 1235 (1963).
52. C. H. LEWIS și al., „J. Electrochem. Soc.", *108*, 1114 (1964).
53. S. F. BHOLA, A. L. MAYER, „RCA Rev.", *12*, 511 (1963).
54. T. L. CHU, G. A. GRUBER, „J. Electrochem. Soc.", *113*, 62C (1966).
55. T. L. CHU, G. A. GRUBER, „J. Electrochem. Soc.", *114*, 522 (1967).
56. J. M. CHARIG, B. A. JOYCE, „J. Electrochem. Soc.", *109*, 957 (1962).
57. H. CHRISTENSEN, G. TEAL, *Patent englez nr. 692 250*, 1951.
58. W. C. DUNLAP și al., „Bull. Am. Phys. Soc.", ser. II, *1*, 294 (1956).
59. W. L. JOLLEY, W. LATIMER, „J. Am. Chem. Soc.", *74*, 5754 (1952).
60. R. P. RUTH și al., „J. Appl. Phys.", *31*, 995 (1960).
61. J. C. MARINACE, „Electrochem. Tech.", *1*, 104 (1963).
62. A. REISMAN, S. A. ALYANAKYAN, „J. Electrochem. Soc.", *112*, 1154 (1964).
63. G. A. KUROV, „F. T. T.", *3*, 1662 (1961).
64. V. F. DORFMAN și al., „J. F. H.", *39*, 1248 (1965).
65. R. M. A. LIETH, A. G. M. EGGELS, „J. Appl. Phys.", *35*, 3015 (1964).
66. R. C. NEWMAN, J. WAKEFIELD, „J. Electrochem. Soc.", *110*, 1068 (1963).
67. E. SIRTL, „J. Phys. Chem. Sol. ", *24*, 1285 (1963).
68. F. H. NICOLL, „J. Electrochem. Soc.", *110*, 1165 (1963).
69. A. V. RJANOV, I. E. MARONCIUK, în *Proțesî rosta i struktura monokristalliceskih sloev poluprovodnikov*, partea I, Nauka, Novosibirsk, 1968.
70. * * * , *Proțesî rosta i struktura monokristalliceskih sloev poluprovodnikov*, partea I, Nauka, Novosibirsk, 1967.
71. KU SAN-MEI, J. F. BLAK, „Solid-State Electronics", *6*, 505 (1963).
72. KU SAN-MEI, J. F. BLAK, „Electronics News", *8*, 374 (1963).
73. E. W. MEHAL, „Trans. AIME", *236*, 263 (1966).
74. T. OKADA și al., „J. Phys. Soc. Japan", *16*, 259 (1961).
75. F. H. NICOLL, „J. Electrochem. Soc.", *110*, 1165 (1963).
76. E. M. HULL, „J. Electrochem. Soc.", *111*, 1295 (1964).
77. R. A. ANDERSON, „Solid-State Electronics", *5*, 341 (1962).
78. T. B. ROMACHANDRAN, W. J. MOCONEY, „Proc. IEEE", *52*, 1358 (1964).
79. M. I. NATHAN, S. C. MARINACE, „Phys. Rev.", *128*, 2149 (1962).
80. M. AVEN, W. GARWACKI, „J. Electrochem. Soc.", *110*, 401 (1963).
81. M. WEINSTEIN și al., „J. Electrochem. Soc.", *111*, 674 (1964).
82. G. BURNS, M. I. NATHAN, „Proc. IEEE", *52*, 770 (1964).
83. T. NAKANO, „Japan J. Appl. Phys.", *6*, 854 (1967).
84. L. R. WEISBERG și al., în *Properties of Elemental and Compound Semiconductors*, Interscience, New York, 1960, p. 25.
85. V. J. LYONS, V. I. SILVESTRI, „J. Electrochem. Soc.", *108*, 177C (1961).
86. F. A. PIZZARELLO, „J. Electrochem. Soc.", *110*, 1059 (1963).
87. T. OKADA și al., „Japan J. Appl. Phys.", *2*, 780 (1963).
88. W. G. OLDHAM, A. G. MILNES, „Solid-State Electronics", *6*, 121 (1963).
89. V. J. SILVESTRI, F. FANG, „J. Electrochem. Soc.", *111*, 1164 (1964).
90. R. R. MOEST, B. R. SHUPP, „J. Electrochem. Soc.", *109*, 1061 (1962).
91. S. M. KU, „J. Electrochem. Soc.", *110*, 991 (1963).
92. H. KASANO, S. IIDA, „Japan J. Appl. Phys.", *6*, 1038 (1967).
93. F. A. PIZZARELLO, „J. Electrochem. Soc.", *109*, 226 (1962).
94. H. C. GATOS, M. C. LAVINE, „J. Electrochem. Soc.", *107*, 427 (1960).
95. A. I. RUBAILO și al. „Izv. A.N. S.S.S.R.", seria „neorg. mat.", *2*, 838 (1966).
96. B. S. LISENKER și al., în *Elektronnîe proțesî na poverhnosti i v monokristalliceskih sloiah poluprovodnikov*, Nauka, Moskva, 1967, p. 199.

Scanned with OKEN Scanner

97. A. V. RJANOV şi al., în *Elektronnîe proţesî na poverhnosti i v monokristalliceskih sloiah poluprovodnikov*, Nauka, Moskva, 1967, p. 219.
98. H. A. MAGOMEDOV, N. N. ŞEFTAL, „Kristallografia", *9*, 902 (1964).
99. N. N. ŞEFTAL, H. A. MAGOMEDOV, „Kristall und Technik", *1*, 2 (1966).
100. N. N. ŞEFTAL, H. A. MAGOMEDOV, „Kristallografia", *12*, 152 (1967).
101. H. A. MAGOMEDOV şi al., „Kristallografia", *11*, 673 (1966).
102. R. R. FERGUSSON, T. GABOR, „J. Electrochem. Soc.", *111*, 585 (1964).
103. R. W. CONRAD, R. W. HAISTY, „J. Electrochem. Soc.", *113*, 199 (1956).
104. J. R. KNIGHT şi al., „Solid-State Electronics", *8*, 178 (1965).
105. M. RUBENSTEIN, E. MYERS, „J. Electrochem. Soc.", *113*, 365 (1966).
106. V. J. SILVESTRI, V. J. LYONS, „J. Electrochem. Soc.", *109*, 963 (1962).
107. F. W. TAUSCH, T. A. LONGO, „J. Electrochem. Soc.", *109*, 70C (1962).
108. R. A. BURMEISTER, P. E. GREEN, „Trans. AIME", *239*, 408 (1967).
109. T. ARIZUMI, T. NISHINAGA, „Japan J. Appl. Phys.", *5*, 121 (1966).
110. L. G. LAVRENTIEVA, I. S. ZAHAROV, în *Proţesî rosta i struktura monokristalliceskih sloev poluprovodnikov*, partea I, Nauka, Novosibirsk, 1967, p. 275.
111. R. H. REDIKER şi al., „Solid-State Electronics", *7*, 621 (1964).
112. J. I. ALFEROV şi al., „Ukr. Fiz. J.", *9*, 659 (1964).
113. R. G. SCHULTZE, „J. Appl. Phys.", *37*, 4295 (1966).
114. F. J. REID şi al., „J. Electrochem. Soc.", *113*, 467 (1966).
115. R. L. LONGINI, D. L. FEUCHT, „Trans. AIME", *233*, 443 (1965).
116. J. F. BLACK, S. M. KU, „J. Electrochem. Soc.", *113*, 249 (1966).
117. R. W. CONRAD şi al., „J. Electrochem. Soc.", *113*, 287 (1966).
118. T. YAMATO, „Japan J. Appl. Phys.", *4*, 541 (1965).
119. T. ARIZUMI şi al., „Japan J. Appl. Phys.", *5*, 588 (1966).
120. M. MICHELITSCH şi al., „J. Electrochem. Soc.", *111*, 1248 (1964).
121. F. JONA, „J. Phys. Chem. Sol.", *23*, 1719 (1962).
122. A. BACZEWSKI, „J. Electrochem. Soc.", *12*, 577 (1965).
123. F. JONA, D. MANDEL, „J. Phys. Chem. Sol.", *25*, 187 (1964).
124. R. NITSCHE, D. RICHMAN, „Z. Electrochem.", *66*, 709 (1962).
125. I. H. GRINBERG şi al., „Izv. A.N. S.S.S.R.", seria neorg. mat., *2*, 2130 (1966).
126. P. H. ROBINSON, „RCA Rev.", *24*, 574 (1963).
127. G. E. GÖTTLIEB, J. F. CORBOY, „RCA Rev.", *24*, 585 (1963).
128. J. R. SALE, „Phys. Stat. Sol.", *16*, 351 (1966).
129. A. MLAVSKY, M. WEINSTEIN, „J. Appl. Phys.", *34*, 2885 (1963).
130. K. L. LAWLEY, „J. Electrochem. Soc.", *113*, 240 (1966).
131. J. L. DAVIS, M. K. NORR, „J. Appl. Phys.", *37*, 1670 (1966).
132. M. WEINSTEIN, A. I. MLAVSKY, „J. Appl. Phys.", *35*, 1892 (1964).
133. G. A. WOLFF, B. N. DAS, „J. Electrochem. Soc.", *113*, 299 (1967).
134. T. NAKANO, „Japan J. Appl. Phys.", *6*, 854 (1967).
135. I. D. CISTEAKOV, „Rost Kristallov", *8*, 258 (1968).
136. E. GRUNBAUM, „Proc. Phys. Soc.", *72*, 459 (1958).
137. F. C. FRANK, VAN DER MERVE J. H., „Proc. Roy. Soc.", *A198*, 216 (1949).
138. VAN DER MERWE, J. H., „Phil. Mag.", *7*, 1433 (1962).
139. J. H. VAN DER MERWE, în *Single Crystal Films* (sub red. M. FRANCOMBE, H. SATO), Pergamon Press, Oxford, 1964, p. 139.
140. G. I. DISTLER, „Rost Kristallov", *8*, 108 (1968).
141. W. COCHRANE, „Proc. Phys. Soc.", *48*, 723 (1933).
142. H. G. SCHNEIDER, „Rost Kristallov", *8*, 255 (1968).
143. J. H. VAN DER MERWE, „J. Appl. Phys.", *34*, 117 (1963).
144. N. H. FLETCHER, P. L. ADAMSON, „Phil. Mag.", *14*, 99 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

145. J. W. MATTHEWS, „Phil. Mag.", *7*, 195 (1962).
146. J. W. MATTHEWS, K. ISEBECK, „Phil. Mag.", *8*, 469 (1963).
147. J. W. MATTHEWS, D. L. ALLINSON, „Phil. Mag.", *8*, 1283 (1963).
148. J. W. MATTHEWS, „Phil. Mag.", *13*, 1207 (1966).
149. J. W. MATTHEWS, W. A. JESSER, „Acta Met.", *15*, 595 (1967).
150. J. W. MATTHEWS, în *Physics Thin Films* (sub red. G. HASS şi R. E. THUN), vol. *4*, Academic Press, New York, 1967, p. 167.
151. G. HASS, „Phys. Rev.", *72*, 174 (1947).
152. M. J. M. DUNOYER, „Vide", *11*, 460 (1956).
153. S. A. SEMILETOV, „Kristallografia", *1*, 542 (1956).
154. G. G. VIA, R. E. THUN, *Transactions of the 8th National Vacuum Symposium, 1961*, Pergamon Press, New York, 1962, p. 950.
155. O. A. WEINREICH, G. DERMIT, „J. Appl. Phys.", *34*, 225 (1963).
156. B. W. SLOOPE, C. O. TILLER, *The tenth National Vacuum Symposium*, American Vacuum Society, Pergamon Press, London, 1963, p. 339.
157. B. W. SLOOPE, C. O. TILLER, „J. Appl. Phys.", *36*, 3174 (1965).
158. B. W. SLOOPE, C. O. TILLER, „J. Appl. Phys.", *37*, 887 (1966).
159. B. W. SLOOPE, C. O. TILLER, „J. Appl. Phys.", *38*, 140 (1967).
160. B. W. SLOOPE, C. O. TILLER, „J. Appl. Phys.", *33*, 3458 (1962).
161. J. E. DAVEY, „J. Appl. Phys.", *33*, 1015 (1962).
162. G. A. KUROV, „F. T. T.", *6*, 1911 (1964).
163. J. E. DAVEY, „J. Appl. Phys.", *32*, 877 (1961).
164. E. KRIKORIAN, R. J. SNEED, „J. Appl. Phys.", *37*, 3665 (1966).
165. J. C. COURVOISIER şi al., „Solid-State Electronics", *6*, 265 (1963).
166. W. HAIDINGER, J. C. COURVOISIER, „Vide", *104*, 141 (1963).
167. V. F. DORFMAN, L. I. TRUSOV, „Kristallografia", *13*, 502 (1968).
168. B. W. SLOOPE, C. O. TILLER, „Appl. Phys. Lett.", *8*, 223 (1966).
169. J. W. MATTHEWS, „Appl. Phys. Lett.", *7*, 131 (1965).
170. G. A. KUROV, „F. T. T.", *5*, 3041 (1963).
171. S. P. SVETLOV, „Kristallografia", *10*, 586 (1965).
172. D. WALTON, „J. Appl. Phys.", *34*, 1827 (1963).
173. D. WALTON şi al., „J. Chem. Phys.", *38*, 2698 (1963).
174. L. E. COLLINS, O. S. HEAVENS, „Proc. Phys. Soc.", *B65*, 825 (1952).
175. B. W. SLOOPE, C. O. TILLER, „J. Appl. Phys.", *33*, 3458 (1962).
176. J. MASERJIAN, „Solid-State Electronics", *6*, 477 (1963).
177. R. L. SCHALLA şi al., „J. Appl. Phys.", *33*, 2554 (1962).
178. I. RYU, K. TAKAHASHI, „Japan J. Appl. Phys.", *4*, 850 (1965).
179. J. E. DAVEY, „Appl. Phys. Lett.", *8*, 164 (1966).
180. R. C. NEWMAN, „Microelectronics and Reliability", *3*, 121 (1964).
181. E. TANNENBAUM-HANDELMAN, E. J. POVILONIS, „J. Electrochem. Soc.", *111*, 201 (1964).
182. R. F. LEVER, E. D. HUMINSKI, „J. Appl. Phys.", *37*, 3638 (1966).
183. A. P. KLIMENKO şi al., „Kristallografia", *13*, 367 (1968).
184. A. SEAREY, „J. Am. Chem. Soc.", *74*, 4789 (1952).
185. O. A. WEINREICH, G. DERMIT, „J. Appl. Phys.", *34*, 225 (1963).
186. K. E. HAQ, „J. Electrochem. Soc.", *112*, 500 (1965).
187. J. E. WOLSKY şi al., „Vac. Sci. Techn.", *2*, 97 (1965).
188. G. HASS, N. W. SCOTT, „J. Phys. Rad.", *11*, 394 (1950).
189. F. ROGOWSKI , „Z. Electrochem.", *64*, 305 (1960).
190. E. TANNENBAUM-HANDELMAN, E. I. POVILONIS, *122nd Meeting of the Electrochemical Society, 16—20 Sept. (1962)*, Boston Technical Publishers, Boston, Massachussetts, 1962.
191. B. A. UNVALA, „Nature", *194*, 966 (1962).

Scanned with OKEN Scanner

evaporate, sau a unei părți din acest fascicul și măsurarea curentului ionic, cu ajutorul unui manometru de ionizare. Această metodă a fost folosită prima dată, pentru detecția fasciculelor moleculare, în 1928 și adaptată pentru straturi subțiri de Haase [48] și Metzger [49], precum și de alți autori [50 ÷ 52].

Curentul ionic este proporțional cu numărul total de molecule (atomi din incintă și cu probabilitatea lor de ionizare, astfel încît între viteza de evaporare și valoarea

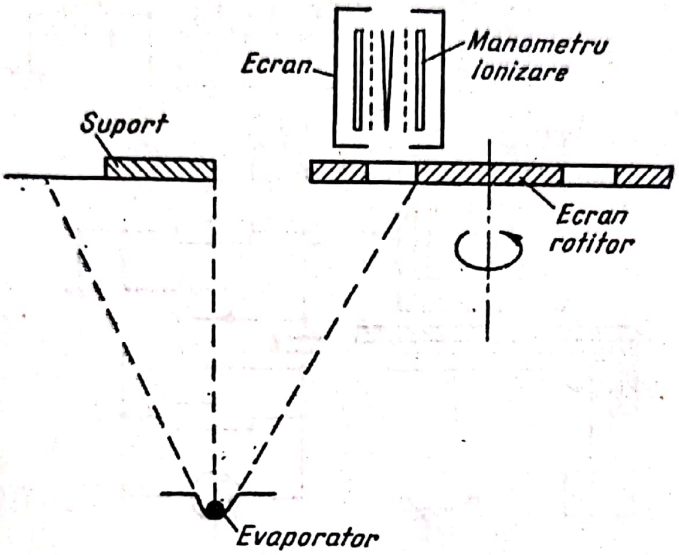


Fig. 4.18

acestui curent va exista o relație liniară. Cu toate acestea, în incintă există multe gaze reziduale (v. paragraful 1.2.1), ceea ce face ca, la viteze mici de evaporare, curentul ionic I_g^+ al acestor gaze reziduale să fie comparabil cu cel al vaporilor substanței evaporate I_v^+. Pentru separarea celor doi curenți, mai mulți autori [48, 50, 53], printre care și Haase [48], au folosit metoda ecranului rotitor dispus în calea fasciculului de substanță evaporată, producînd astfel o modulație a curentului ionic corespunzător părții de substanță care cădea în regiunea manometrului ionic (fig. 4.18). Instrumentul de măsurat, cuplat la traductorul de ionizare, era sensibil numai la curentul ionic modulat (cu o frecvență de modulație de ~ 6 Hz), adică numai la cel proporțional cu masa substanței evaporate. Într-un sistem analog Schwartz a folosit un ecran vibrator cu o frecvență de $20 \div 30$ Hz, ceea ce i-a permis o mai bună separare a curentului ionic modulat și un control al vitezei de condensare de ordinul a 1 Å/s, pentru asemenea materiale ca Al, Ni, Cr.

O schemă de principiu a acestei ultime variante a metodei este ilustrată în figura 4.19. Ecranul este pus în vibrație cu ajutorul unui generator de joasă frecvență, echipat cu un amplificator 3. Manometrul ionic constă dintr-un filament 1 (deci are o sursă de electroni, care produc ionizarea), din grila (2) și din colectorul de ioni (4). Electronii emiși de catod sînt accelerați la tensiuni de $+150 \div 200$ V, producînd ionizarea moleculelor din sistem. Colectorul, pus la un potențial slab negativ ($-10 \div -20$ V), este construit sub forma unei foițe subțiri de metal depusă pe suprafața internă a cilindrului de sticlă.

Pentru determinarea grosimii h a stratului se efectuează integrarea în timp a mărimii componentei variabile a curentului ionic, I_i^+,

$$h = \frac{1}{G}\int I_v^+ \, dt \qquad 4.3.5$$

Scanned with OKEN Scanner

G fiind un factor care depinde de geometria traductorului ionic. În figura 4.20 este dată dependența grosimii stratului de mărimea sarcinii măsurate cu integratorul de curent, pentru Al, Ni și Cr [46].

Pentru măsurarea vitezei de evaporare se pot folosi și manometre de construcție inversată (v. paragraful 1.2.3) în montaj (electronic) adecvat. În vederea măsurării

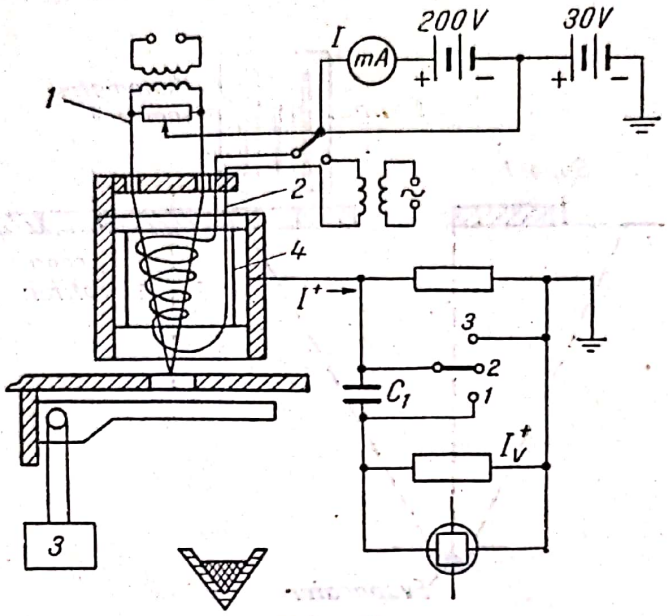


Fig. 4.19

unei game largi de grosimi se apelează la metode de compensare care permit eliminarea curentului ionic I_g^+ al gazelor reziduale. Un asemenea montaj este redat în figura 4.21. După cum se vede din figură, se apelează la două traductoare de ionizare, unul măsurînd viteza de condensare, iar celălalt jucînd rolul manometrului

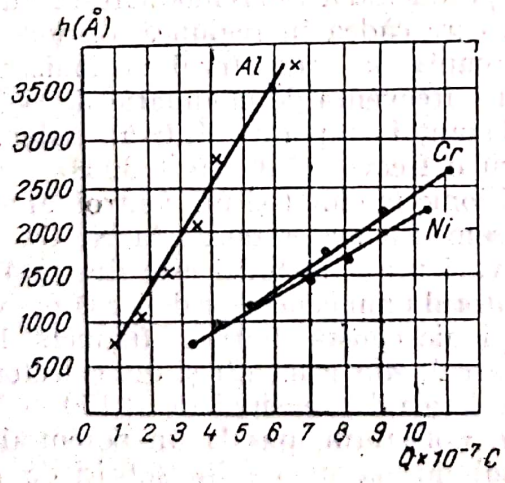


Fig. 4.20

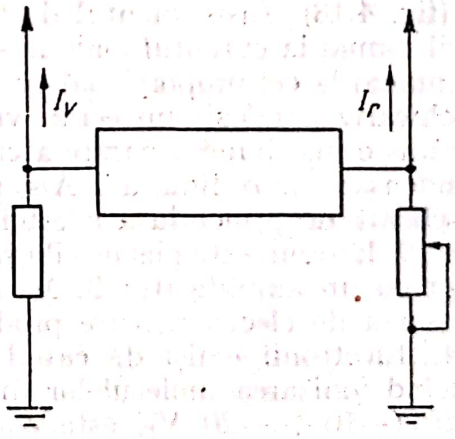


Fig. 4.21

de ionizare pentru măsurarea presiunii. Montajul electronic este similar celui din figura 4.19. Componenta variabilă a curentului ionic este amplificată, detectată și aplicată la instrumentul indicator, ale cărui indicații sînt proporționale cu viteza de condensare, precum și la un integrator numeric ale cărui indicații sînt propor-

ționale cu grosimea stratului. Aparatul poate fi dotat și cu un înregistrator și permite automatizarea obținerii straturilor subțiri metalice sau dielectrice cu grosimi între 100 și 10 000 Å.

Metoda radiometrică este mai puțin utilizată, ea necesitînd surse și detectoare adecvate măsurării grosimii prin absorbția radiațiilor în strat; în plus în cazul emisiei radioactive a substanței în probă, este aplicabilă numai la straturi foarte subțiri (< 1000 Å).

Metoda emisiei radioactive a substanței depuse presupune evaporarea indicatorului radioactiv. Această metodă a fost folosită pentru prima dată de Antal și Weber [54] la determinarea grosimii straturilor subțiri de bismut. Aceștia, prin bombardarea bismutului natural cu neutroni, au obținut ^{210}Bi radioactiv pe care l-au folosit ca material pentru evaporare. Metoda a permis măsurarea unor grosimi pînă la $d = 450$ Å; pentru grosimi mai mari radiația era absorbită total de stratul studiat. O variantă a acestei metode constă în activarea suportului și măsurarea absorbției radiației pentru diferite grosimi ale stratului depus pe suport [55].

În măsurătorile de grosimi prin tehnica iradierii stratului cu o sursă și măsurarea atenuării radiației, se folosesc cel mai adesea absorbția sau împrăștierea radiațiilor X [55, 57], a radiațiilor α [58, 59] sau β [60 ÷ 62]. Prin aceste procedee se pot măsura straturi cu grosimi cuprinse între 100 Å și 1 mm, folosind în special absorbția radiațiilor α și β. Cu succes se pot utiliza difracția radiațiilor X precum și fluorescența radiațiilor X și fluorescența straturilor însăși (pentru grosimi mai mici de 100 Å). Electronii produși de un tun electronic (de la un microscop electronic) cu energii pînă la 100 keV pot fi și ei folosiți pentru măsurarea grosimilor pînă la cîteva mii de angströmi, în special în cazul straturilor subțiri izolatoare [63, 64].

4.4. Metode optice de măsurare a grosimii straturilor subțiri

Măsurarea grosimii straturilor subțiri prin metode optice se poate face atît în timpul depunerii probelor cît și după scoaterea stratului din incintă. Cele mai utilizate sînt măsurările grosimii în timpul depunerii, în vederea obținerii unor straturi de anumite grosimi. În acest scop se folosesc mult metodele *fotometrică* (se măsoară intensitatea luminii transmise prin strat) și *elipsometrică*. Pentru măsurarea grosimii stratului după scoaterea sa din incintă se folosesc de asemenea multe procedee optice, cum sînt cele de interferometrie, aprecierea după culoarea stratului, *metoda spectrometrică*, interferența radiațiilor X etc.

1) Măsurarea grosimii peliculelor după **culoarea stratului.** Se bazează pe interferența „razelor de egală înclinare" pe suprafața plăcuței: dacă incidența razei pe suprafața ce conține pelicula este apropiată de normală și dacă pelicula este suficient de subțire, atunci distanța dintre două maxime sau minime vecine este atît de mare, încît întreaga arie a peliculei (dacă nu e prea întinsă) se colorează într-o singură culoare [7, 8, 65]. Metoda presupune o calibrare prealabilă și poate fi folosită și în cazul depunerii în vid a peliculelor pe suprafețe diferite, urmărindu-se schimbarea culorii unei plăcuțe de control plasată lîngă proba studiată [66]. Aprecierea culorii este desigur subiectivă, de aceea, în cele mai multe cazuri, se utilizează un spectrometru.

2) **Metoda fotometrică.** Este foarte mult folosită la măsurarea grosimii stratului în timpul formării sale, datorită simplității și accesibilității ei. Evident că pentru măsurarea intensității luminii transmise se impune ca atît suportul cît și stratul depus să fie transparente. În caz contrar se poate folosi într-o oarecare măsură

Scanned with OKEN Scanner

reflectanța stratului depus, dar aceste măsurări nu sînt suficient de obiective dacă nu se poate obține reflexia și pe suprafața de separare suport-peliculă.

Dacă d este grosimea stratului depus, iar λ_0 lungimea de undă a luminii folosite, atunci între intensitatea I a luminii transmise și intensitatea I_0 a luminii incidente există o relație exponențială [67]

$$I = I_0 e^{-\frac{4\pi k}{\lambda_0} d}, \qquad 4.4.1$$

k fiind indicele de extincție. De obicei se folosesc grafice sub formă de nomograme într-o scară semilogaritmică. Pentru măsurarea intensității transmise se folosește un fotoelement echipat cu o schemă electronică adecvată.

În relația 4.4.1, mărimile I și I_0 trebuie măsurate în interiorul mediului absorbant, de aceea I_0 se înlocuiește cu mărimea $(1 - R)$, unde R este *reflectanța* stratului ce depinde mult de starea stratului, de structura lui, precum și de d.

Pentru măsurarea grosimii straturilor dielectrice prin această metodă, se folosesc efectele de interferență care apar în sistemul strat-suport și care constau în următoarele [1, 68, 69]. Dacă indicele de refracție al materialului depus diferă de cel al suportului, atunci, în urma iluminării sistemului suport-strat cu lumină monocromatică, se observă că intensitatea luminii reflectate se micșorează, atingînd un minim cînd grosimea optică (densitatea optică) a stratului devine egală cu $\frac{\lambda}{4}$. Fenomenul se datorează extincției prin interferență a luminii reflectate de suprafața liberă a stratului și de suprafața de separare suport-strat. Mărind grosimea stratului se obține un maxim datorită reflexiei pe suprafața liberă a stratului cînd grosimea optică atinge $\frac{\lambda}{2}$, apoi din nou un minim pentru $d = \frac{3}{4}\lambda$ etc. Dacă n_s este indicele de reflexie al stratului, atunci relația dintre grosimea d și lungimea de undă este

$$n_s d = 2m\frac{\lambda}{4}, \qquad 4.4.2$$

m fiind ordinul maximului sau minimului. Din 4.4.2 se observă că pentru $n_s = 2{,}0$ și $d = 2\mu$, rezultă $2m = 16$ sau $m = 8$. În acest caz, pentru obținerea unei grosimi de 2μ este necesar să se oprească depunerea imediat după observarea celui de-al optulea maxim (sau minim). Pentru măsurarea grosimii straturilor prin această metodă se folosesc fotometre speciale [71 ÷ 77]. Metoda este mai ales utilă pentru obținerea filtrelor din pelicule dielectrice alcătuite din multe straturi și uneori prin succesiunea periodică a straturilor, din două materiale (dielectrice) diferite, de exemplu ZnS și MgF_2 (v. [75]). De obicei aceste filtre trebuie să aibă grosimi corespunzătoare unui număr dat de $\frac{\lambda}{4}\left(\text{sau } \frac{\lambda}{2}\right)$, ceea ce corespunde unui anumit număr de pelicule suprapuse și, totodată, unei grosimi controlate riguros prin metoda (fotometrică) descrisă.

3) **Metoda interferometrică.** Există diferite metode interferometrice pentru măsurarea grosimii straturilor, în special după ce acestea au fost scoase din incinta în care au fost obținute [6].

Se pot obține două tipuri de benzi de interferență: benzi de egală grosime și benzi de același ordin de interferență. În primul caz se folosește lumină monocro-

[6] O tratare exhaustivă a acestor metode se găsește în lucrările lui Tolansky [79, 80], precum și în lucrările de sinteză [7, 81, 82].

Scanned with OKEN Scanner

redată, după [33] o schemă bloc, destinată controlului grosimii și măsurării acesteia în timpul depunerii. Stratul (metalic) subțire joacă și rolul de element de comandă și dirijare; în momentul în care grosimea stratului atinge valoarea prestabilită, caracterizată evident printr-o anumită rezistență electrică, puntea se dezechilibrează iar semnalul este amplificat puternic, încît releul R acționează ecranul

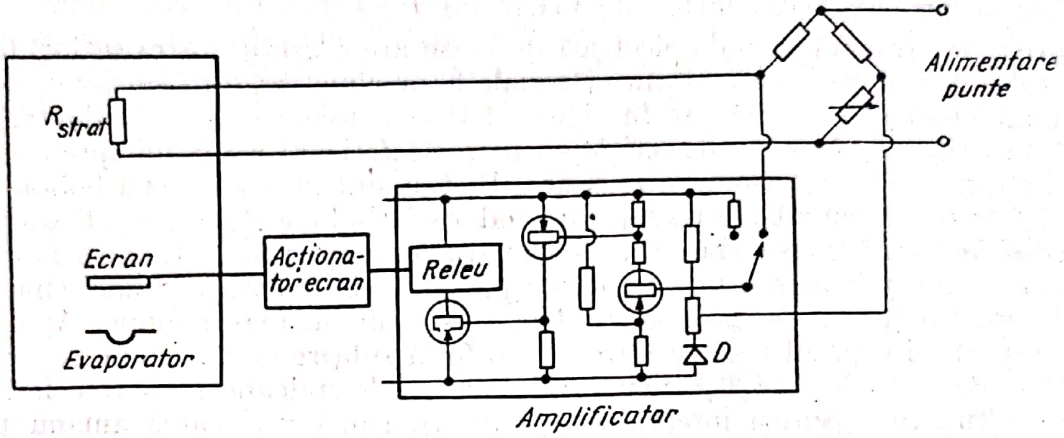


Fig. 4.13

E și contactele evaporatorului; în acest mod evaporarea este oprită la atingerea grosimii necesare. Evident, schema poate fi concepută în diferite moduri, de exemplu astfel încît releul să acționeze ecranul și contactele, atunci cînd se obține echilibrarea punții etc. Sistemul descris permite controlul rezistenței straturilor în intervalul $10 \div 10^3 \Omega$, dar limitele pot fi extinse prin modificarea adecvată a schemei.

Metoda capacitivă a fost de asemenea folosită pentru controlul grosimii stratului subțire în timpul depunerii. Astfel, Keister și Scapple [37] au utilizat un suport care conținea un condensator tip „pieptene", obținut prin metode fotolitografice din folie de aluminiu (fig. 4.14). Substanța depusă între „dinții" condensatorului mărea valoarea capacității, variația acesteia fiind pusă în evidență prin mijloace adecvate (metode sensibile de punte). Metoda este indicată mai ales pentru stra-

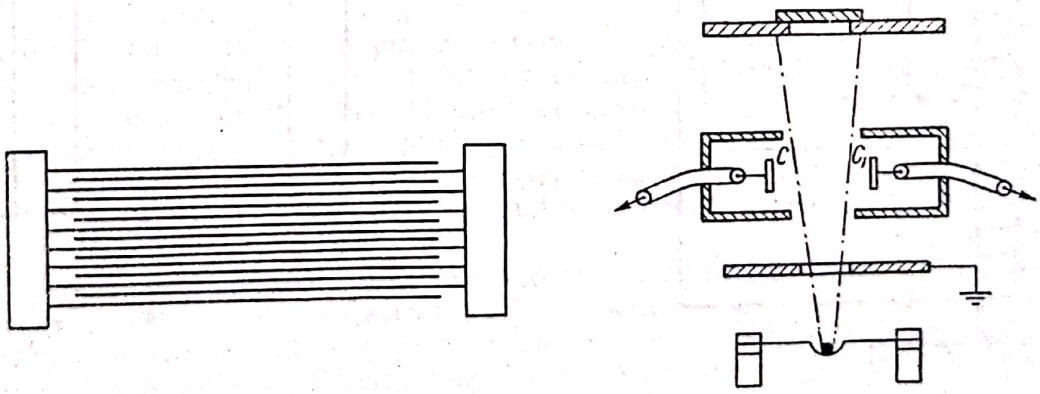


Fig. 4.14

turile subțiri dielectrice, caracterizate printr-o valoare mare a permitivității, dar prezintă dezavantajul incomodității dispozitivului, proba rămînînd fixată pe „condensatorul" plasat pe suport; în plus, oxizii, vaporii de apă etc., de pe suprafața suportului pot influența serios măsurările, ducînd la nereproductibilitate.

Scanned with OKEN Scanner

O altă variantă a metodei capacitive de măsurare a grosimii stratului depus este ilustrată, după Riddle [38], în figura 4.14, b. Metoda constă în măsurarea variației (creșterii) capacității sistemului de plăci $C - C_1$ cînd prin spațiul dintre ele trece fasciculul de particule ale substanței evaporate. Evident, măsurările sînt reproductibile pentru condiții de evaporare ($t_{evap.}$, t_{suport}, presiune, durata evaporării, compoziția materialului etc.) riguros constante. Însă, nici această metodă nu este suficient de precisă, astfel încît este foarte rar folosită.

O foarte interesantă metodă electrică de măsurare a grosimii straturilor, în special a celor depuse pe suporturi din materiale feromagnetice, este *metoda inductivă*. Principiul metodei este ilustrat în figura 4.15. Se folosește un „traductor" sub forma unei tije metalice sau de ferită, cu partea inferioară rotunjită spre a nu deteriora stratul a cărui grosime se măsoară. Pe tijă sînt montate două bobine. Prin bobina 1 trece un curent alternativ care induce în bobina 2 un curent alternativ de aceeași frecvență, măsurată cu un voltmetru (uneori cu un voltmetru numeric). Valoarea „zero" pentru grosime se obține pe scala voltmetrului, atunci cînd între tijă și suportul (piesa) pe care se va depune stratul nu există nimic. Apoi între piesă (suport) și capătul tijei se introduce o foiță subțire de aluminiu de grosime cunoscută de exemplu de 100 μ și cu ajutorul sursei de etaloane se obține indicația 100 la voltmetru (pentru intervalul 0 — 100 μ). După verificarea amănunțită a etalonării, aparatul poate fi folosit pentru măsurări în producția de serie.

Principiul metodei descrise se înțelege analizînd figura 4.15, b. Se observă că atunci cînd la capătul barei-traductor se adaugă o porțiune din material feromagnetic (stratul depus), liniile de inducție magnetică se vor prelungi prin acesta, deci fluxul prin bobina 2 va varia în funcție de distanța dintre traductor și suport, adică în funcție de grosimea stratului depus. Pentru distanțe mici (< 1 mm) variația tensiunii electromotoare induse în bobina 2 (în urma aplicării tensiunii alternative la bobina 1), în funcție de grosimea peliculei (lungimea suplimentară

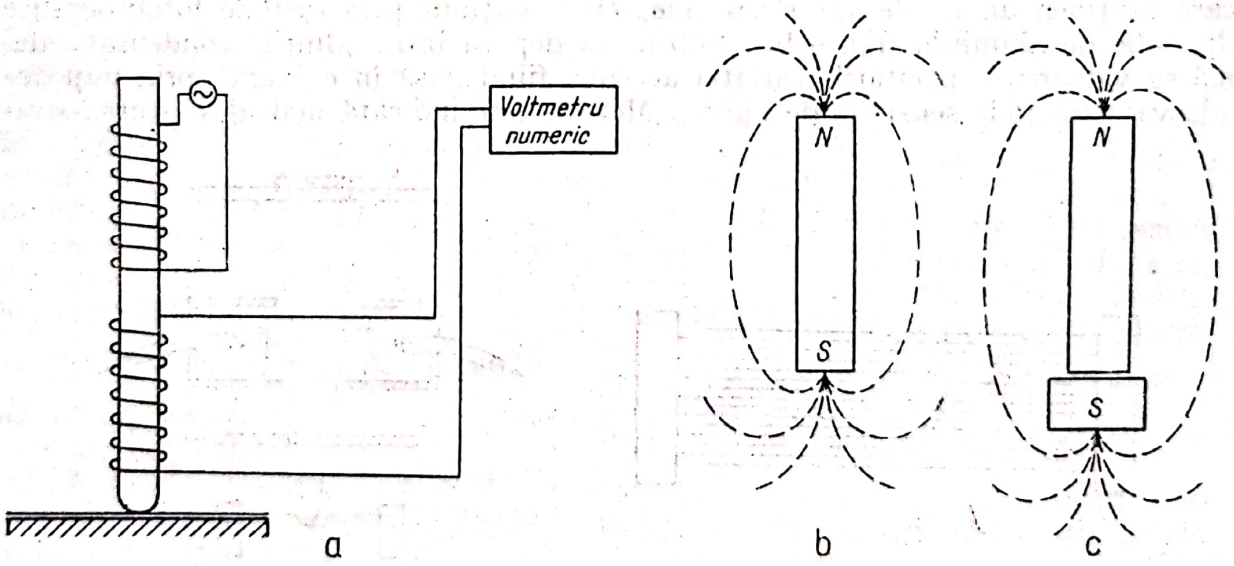


Fig. 4.15

a barei), este, cu o bună aproximație, liniară [78]. Pentru sesizarea acestei mici variații se folosește un voltmetru electronic sensibil sau un voltmetru numeric.

Metoda cuarțului rezonant este deosebit de precisă și comodă, respectiva metodă fiind, deci, foarte mult folosită. Procedeul se bazează pe variația frecvenței unui

Scanned with OKEN Scanner

oscilator cu cuarț la variația (creșterea) masei (și grosimii) plăcuței de cuarț. Din acest punct de vedere metoda poate fi inclusă în categoria microbalanțelor de măsurare a maselor depuse. Avantajul principal al metodei constă în universalitatea ei, fiind aplicabilă în cazul depunerii metalelor, semiconductorilor, dielectricilor etc. Schema de lucru este de obicei destul de complexă, aparatul jucînd și rolul de monitor-controlor al evaporării, oprind procesul în momentul atingerii grosimii dorite [5].

Pentru calcularea grosimii d a stratului depus se cere cunoașterea densității γ a materialului considerat sub formă de strat subțire.

Dacă Δm este masa stratului depus, din $V = \Delta m/\gamma$, rezultă grosimea d

$$d = \frac{\Delta m}{s\gamma}, \qquad 4.3.1$$

S fiind suprafața cristalului de cuarț pe care s-a depus stratul subțire.

Frecvența de oscilație a cristalului de cuarț variază odată cu variația masei acestuia cu Δm de la valoarea inițială a masei, m_0 conform formulei [1, 46].

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\Delta m}{m_0}, \qquad 4.3.2$$

Δf fiind variația frecvenței de rezonanță. Dacă se înlocuiește Δm rezultată din relația 4.3.2, atunci 4.3.1 devine

$$d = \frac{m_0}{f_0 s\gamma}\Delta f. \qquad 4.3.3$$

Pentru straturile subțiri metalice γ este constantă, deci funcția $d = \varphi(\Delta f)$ exprimată de 4.3.3 se poate reprezenta grafic printr-o dreaptă. De obicei d se exprimă nu în funcție de Δf, ci în funcție de frecvența f de oscilație a cristalului de cuarț, ca de exemplu în lucrarea [47]. În acest caz $\Delta f = f_0 - f$, deoarece frecvența de oscilație a cuarțului scade cu creșterea grosimii. Înlocuind pe Δf în 4.3.3 se obține pentru $d = (f)$ următoarea expresie [46]

$$d = \frac{m_0}{\gamma s} - \frac{m_0}{\gamma s f_0} f. \qquad 4.3.4$$

Alegerea frecvenței de lucru f depinde de domeniul grosimilor care trebuie măsurate, alegîndu-se o frecvență mare pentru măsurarea grosimilor foarte mici, în vederea obținerii unei sensibilități ridicate (în acest caz se alege $f \approx 10^7$ Hz). Folosind aparatură electronică complexă și sensibilă, se pot pune în evidență variații de frecvență $\Delta f \approx 20$ Hz (la $f = 10^7$ Hz), ceea ce permite măsurarea unor variații Δm ale masei de ordinul a 10^{-8} $\mu g/cm^2$ și respectiv grosimi cuprinse între 100 și 100 000 Å.

Întrucît cristalele de cuarț sînt sensibile la variația temperaturii pentru prevenirea încălzirii cristalului sub acțiunea cuptorului de evaporare sau a cuptorului suportului se apelează la răcirea cu apă care curge prin mici conducte 3 (fig. 4.16). Cristalul (1) este ușor apăsat pe contactele electrice cu ajutorul lamelei 2 (fig. 4.16, a). Asemenea aparate electronice de măsurat grosimea straturilor depuse se construiesc în așa fel încît să poată controla și procesul de evaporare, oprind evaporarea în momentul obținerii grosimii necesare. Schema bloc a unei instalații de control

[5] Metoda cuarțului rezonant este descrisă pe larg în numeroase lucrări [39 ÷ 45].

a ratei de depunere este redată în figura 4.17. După cum se vede din figură, controlul grosimii stratului și al vitezei de evaporare se face simultan, folosind două cristale de cuarț, depunerea fiind întreruptă prin comanda ecranului E care oprește fasciculul de substanță în drumul spre suport.

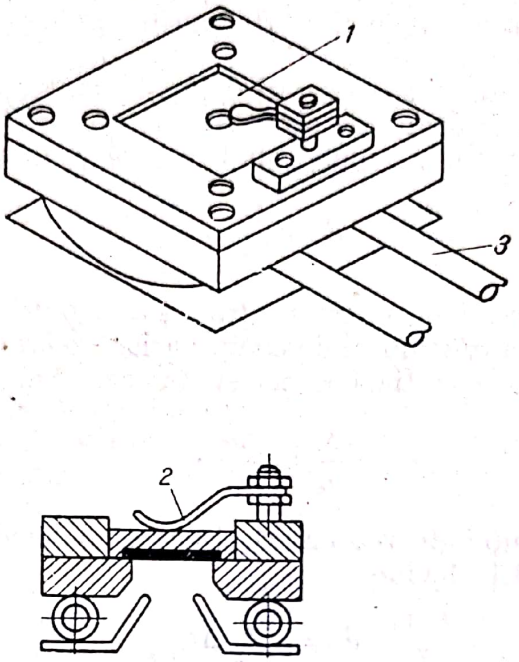


Fig. 4.16

Metoda rezonatorului cu cuarț sau a frecvențmetrului cu cuarț este precisă, sensibilă și cu inerție mică. Cu toate acestea metoda este influențată de temperatură și de operațiile de curățire a stratului depus. De obicei, stratul depus este înlăturat prin dizolvare în soluție de NaOH, dar aceasta poate influența și contactele (de Al) ale cristalului. În plus, pot apare erori în urma dezlipirii vreunei

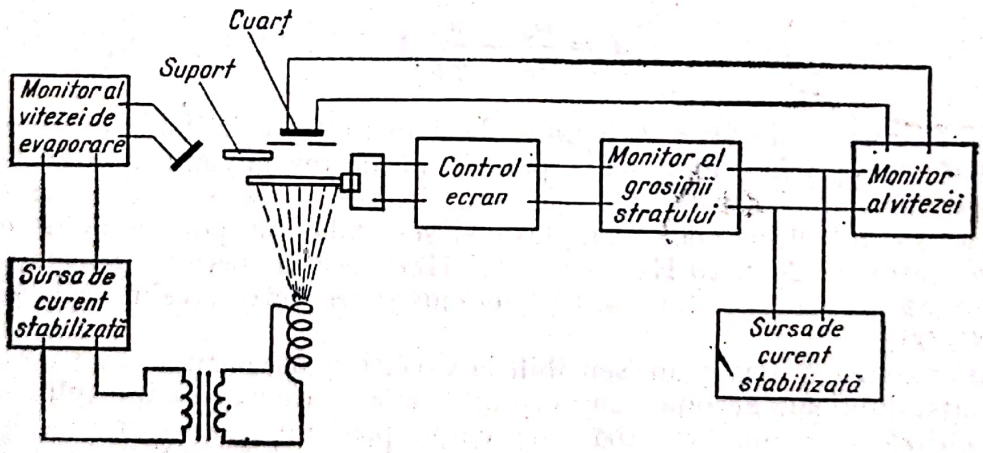


Fig. 4.17

părți a stratului de pe cuarț, în timpul depunerii. Etalonarea aparatului se face prin metode optice, în special interferometrice.

O altă metodă electrică, mult folosită în controlul grosimii straturilor depuse este metoda *manometrului de ionizare*. Ea constă în ionizarea fluxului de particule

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 5

Structura straturilor subţiri

5.1. Teoria formării centrelor (germenilor) de cristalizare. Coalescenţa centrelor de creştere a straturilor subţiri.

5.1.1. *Consideraţii generale*

După cum s-a menţionat în primul capitol, straturile subţiri pot fi obţinute prin procedee mecanice, chimice, sau prin condensare din fază gazoasă. Prin procedee mecanice se pot obţine straturi relativ groase, cel mai subţiri folii, obţinute prin lamelare, rar putînd atinge grosimi mai mici de $50 \div 20\mu$. Straturi subţiri cu grosimi de ordinul micronilor sau mult mai subţiri pot fi obţinute prin procedee chimice şi mai ales prin metoda condensării din fază gazoasă.

Metoda condensării din fază gazoasă are numeroase variante şi procedee (descrise pe larg în capitolele anterioare). Întrucît această metodă este cel mai mult folosită la obţinerea straturilor subţiri, în cele ce urmează vor fi analizate principalele faze ale formării structurii stratului, condiţiile generale de apariţie a unei structuri sau a alteia, precum şi unele aspecte teoretice legate de aceste probleme [1]. În cazul condensării din fază gazoasă, creşterea stratului subţire pe suportul de condensare comportă mai multe faze care, la rîndu-le, depind de procedeul de obţinere a stratului. Este evident că mecanismele de condensare prin creştere epitaxială diferă, în anumite limite, de mecanismele de creştere în cazul obţinerii straturilor prin evaporare termică în vid sau prin pulverizare în plasmă de înaltă frecvenţă de exemplu. Cu toate acestea se pot deosebi unele legi generale în etapele de formare a stratului subţire şi în primul rînd existenţa mai multor stadii de creştere; acestea, la rîndu-le, depind foarte mult de metoda şi de condiţiile de obţinere a stratului, determinînd diferite mecanisme de creştere şi forme structurale.

Există mai multe teorii pentru explicarea proceselor de condensare şi creştere a straturilor subţiri pe suport propriu sau diferit de cel al substanţei de bază, pe suport cristalin sau amorf, prin reacţie chimică sau prin adsorbţie pur fizică. Deşi unele sau altele dintre particularităţile acestor procese sînt explicate în cadrul unora din teorii, se poate afirma totuşi că o teorie completă a condensării pe suport şi a creşterii straturilor subţiri din fază gazoasă, încă nu a fost elaborată. De altfel, acest lucru este îngreunat şi de variantele multiple de creştere a straturilor subţiri, precum şi de numărul mare de parametri care trebuie luaţi în considerare în procesul obţinerii straturilor respective.

5.1.2. *Teoria adsorbţiei (Langmuir — Frenkel)*

Procesul de formare şi creştere a straturilor subţiri poate fi cel mai bine explicat prin teoria adsorbţiei, elaborată de Frenkel [9] şi Langmuir [10] şi dezvoltată

[1] În ceea ce priveşte depunerea electrochimică a straturilor subţiri, unele consideraţii teoretice asupra formării respectivelor straturi sînt date în paragraful 2.3, precum şi în lucrările de sinteză [1÷8].

Scanned with OKEN Scanner

ulterior de mai mulți cercetători [11 ÷ 18]. După cum s-a arătat și în paragraful 1.3, conform acestei teorii, atomii incidenți care cad pe suprafața suportului se mențin pe această suprafață un timp t_s dat de

$$t_s = \tau e^{-E_d/RT} \qquad 5.1.1$$

unde E_d este energia de adsorbție (desorbție), iar τ perioada vibrațiilor moleculei (atomului) adsorbite ($\simeq 10^{-13}$ s) pe suport. În timpul t_s atomii adsorbiți migrează pe suport analog unui gaz bidimensional, după care se pot evapora sau fixa pe suport.

Gradul de adsorbție depinde de asemenea de coeficientul de acomodare α, definit prin probabilitatea ca atomul (molecula) incident pe suprafața suportului, să fie adsorbit (vezi și paragraful 1.2.1). Coeficientul de acomodare depinde de natura, de temperatura și de starea suprafeței suportului, precum și de natura și de energia E_i a atomilor (moleculelor) incidenți. Dacă E_s și T_s sînt energia și, respectiv, temperatura suportului, iar E_{st} și T_{st} energia și respectiv temperatura stratului, atunci coeficientul de acomodare se poate exprima sub forma [11, 20, 21],

$$\alpha_T = \frac{T_{st} - T_i}{T_s - T_i} = \frac{E_{st} - E_i}{E_s - E_i}. \qquad 5.1.2$$

În cazul $T_s = T_{st}$ sau $E_s = E_{st}$, atunci $\alpha \simeq 1$, ceea ce corespunde de exemplu condensării metal pe metal (v. și cap. 1).

În mișcarea lor pe suport, atomii (moleculele) adsorbiți pot întîlni alți atomi adsorbiți, formîndu-se dubleți care constituie centri (germeni) de condensare (creștere) de mare stabilitate (fig. 5.1, c). Această fază precum și precedenta (fig. 5.1, b) prezintă o mare importanță pentru formarea viitorului strat și pentru explicarea caracteristicilor acestuia. Atomul care cade pe suprafața suportului intră în interacție fizică sau fizico-chimică cu acesta, fiind supus, în primul rînd, acțiunii momentelor dipolare și cvadrupolare ale atomilor suprafeței suportului. În acest mod atomul își pierde parțial sau total energia sa cinetică, fiind adsorbit de suprafață (uneori se mai numește și *adatom*). Migrația acestui adatom are loc pînă la pierderea totală a energiei sale cinetice și intrarea în echilibru termodinamic cu suprafața suportului. În cazul întîlnirii cu alt adatom este posibilă apariția unui dublet, echilibrul termodinamic realizîndu-se mult mai rapid.

Unii autori [19] caracterizează acțiunile atomilor de la suprafața suportului asupra adatomilor prin existența unor „*centre*" (poziții) *de adsorbție* reprezentate prin dispunerea în „patrulatere" a atomilor superficiali (fig. 5.2); aceste centre existente în număr foarte mare ($\simeq 10^{19}$ m^{-2}) ar determina energia de adsorbție de la suprafața suportului, precum și existența „centrelor active" din cazul creșterilor epitaxiale [2].

Pentru formarea și creșterea stratului o mare importanță o prezintă și densitatea critică J_c a fluxului de particule incidente, care, pentru o temperatură a suportului $T_s < T_c$, este dată de relația introdusă de Frenkel [9] (v. și relația 1.3.7)

$$J_c = Ae^{-U_1/k_B T_s}, \qquad 5.1.3$$

unde U_1 este energia de legătură a adatomului cu un atom din fasciculul incident, cu care formează un dublet-centru de condensare, iar T_c temperatura critică (v. și cap. 1). Relația 5.1.3 este adevărată în ipoteza că între particulele incidente și

[2] Trebuie făcută deosebirea între aceste „centre" de adsorbție (condensare) și *centrele de creștere* (condensare), care devin *germeni de creștere*. Un germene de creștere sau de cristalizare conține de regulă mai mult de 3 ÷ 4 adatomi.

Scanned with OKEN Scanner

cele adsorbite se instalează o stare staționară. După cum s-a arătat și în alte lucrări [15], în modelul lui Frenkel se consideră tranziția vapori-fază solidă, dar în cazul suprafețelor puternic încălzite (temperaturi mari ale suportului) poate avea loc tranziția vapori — fază amorfă — fază solidă sau tranziția vapori — fază li-

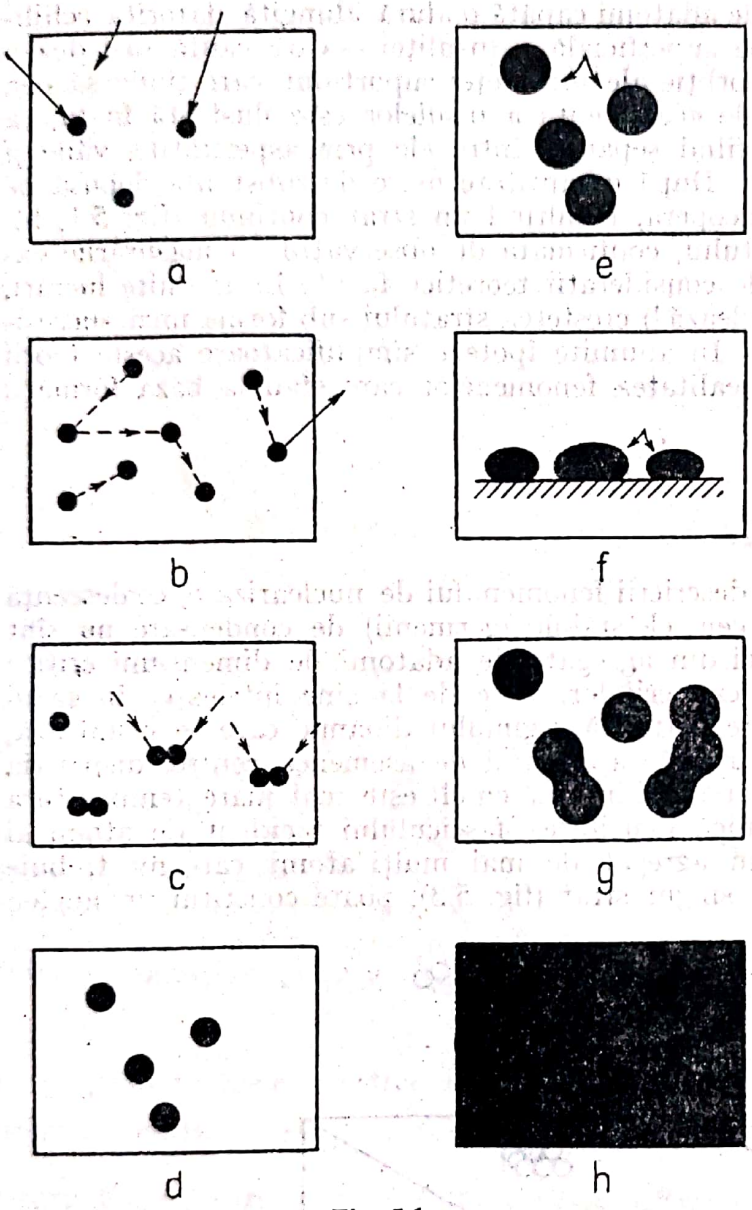


Fig. 5.1

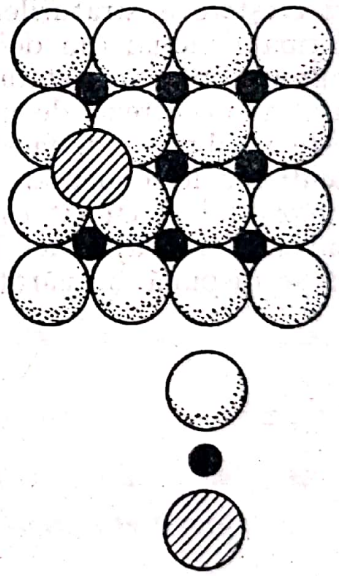


Fig. 5.2

chidă (amorfă) — fază solidă, acestea din urmă fiind întîlnite mai ales în cazul creșterii epitaxiale. Următorul stadiu în procesul de formare a straturilor subțiri constă în alipirea de noi adatomi la dubleții care constituie centrii de condensare. Ca urmare a migrației atomilor pe suport, unii din aceștia pot să se unească cu dubleții dînd tripleți sau cvarteți; atît tripleții cît și cvarteții sînt mult mai stabili decît dubleții și constituie așa-numiții germeni sau „*nuclee*“ *de condensare* (creștere). Nuclearizarea sau apariția germenilor de cristalizare presupune de fapt apariția unor grupuri de atomi în număr mai mare de 3—4 adatomi. Apariția „insulițelor“ de adatomi este ilustrată în figura 5.1, *d*.

Insulițele de adatomi continuă să crească pe seama captării altor „adatomi"; acesta este stadiul de „creștere" al stratului (fig. 5.1, a), numărul de „insule" avînd de obicei o densitate mare ($10^{13} \div 10^{16}$ m^{-2}). Stadiul creșterii „insulelor" și apariția punților de legătură între ele, fenomen cunoscut sub numele de *coalescență*, poate fi observat direct cu ajutorul microscopului electronic. După cum se vede din figura 5.1, f, insulițele de adatomi capătă o alură alungită datorită echilibrului dintre forțele de tensiune superficială a insulței — care caută să-i dea o formă sferică — și forțele de adsorbție ale suprafeței suportului, care tinde să dea stratului o formă plană. Faza de coalescență a insulelor este ilustrată în figura 5.1, g, grupuri mari de insule fiind separate între ele prin asperitățile, văile și alte neregularități ale suportului. După o cantitate mare de substanță depusă pe suport, văile și asperitățile se acoperă, rezultînd un strat continuu (fig. 5.1, h). Această imagine a creșterii stratului, confirmată de observațiile și măsurările experimentale diferă mult de unele considerații teoretice făcute în anumite lucrări, în care se imaginează (și se calculează!) creșterea stratului sub forma unei succesiuni de straturi monomoleculare. În anumite ipoteze simplificatoare aceste teorii pot fi corecte, dar nu reflectă realitatea fenomenelor care stau la baza formării și creșterii straturilor subțiri.

5.1.3. *Teoria termodinamică*

Conform altor teorii destinate descrierii fenomenului de nuclearizare, coalescență și creștere a straturilor subțiri, centrele stabile (germenii) de condensare nu sînt formate numai din doi atomi, ci din agregate de adatomi de dimensiuni critice minime, necesare stabilității și creșterii lor. Este de la sine înțeles că în cazul apariției centrelor de nuclearizare, datorită regimului dinamic care se instalează, este posibilă și desfacerea unui număr apreciabil de asemenea centre, dispariția centrelor de condensare fiind cu atît mai intensă cu cît este mai mare temperatura suportului și cu cît este mai mică densitatea fasciculului incident de atomi ai substanței evaporate. Numai un agregat de mai mulți atomi, care nu trebuie să se dispună neapărat într-un singur strat (fig. 5.3), poate constitui un nucleu

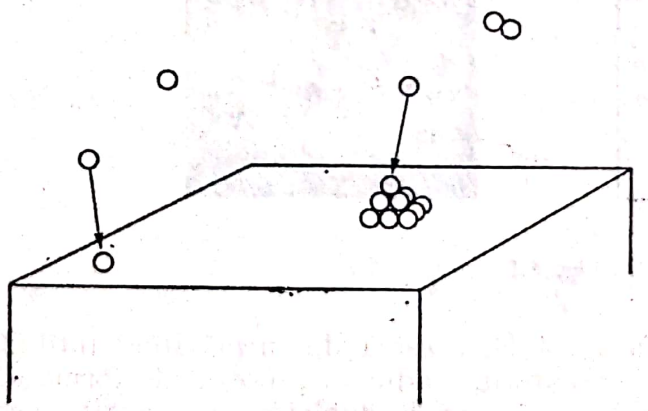


Fig. 5.3

stabil de formare a stratului. Numărul de adatomi dintr-un asemenea agregat *(claster)* cu dimensiuni critice minime se notează de obicei prin i^*, iar numărul de adatomi dintr-un agregat oarecare (mai mare) se notează prin i [22]. Variația energiei libere G în funcție de dimensiunile agregatelor de atomi (deci de numărul i

Scanned with OKEN Scanner

matică, interferența producîndu-se într-un spațiu limitat între suprafața probei și o oglindă semitransparentă. Benzile de același ordin se observă prin iluminarea cu lumină albă, cînd razele reflectate provenite din domeniul interferenței ajung în fanta spectrometrului.

Schema bloc pentru măsurarea grosimii stratului prin metoda benzilor de egală grosime este dată în figura 4.22, a.

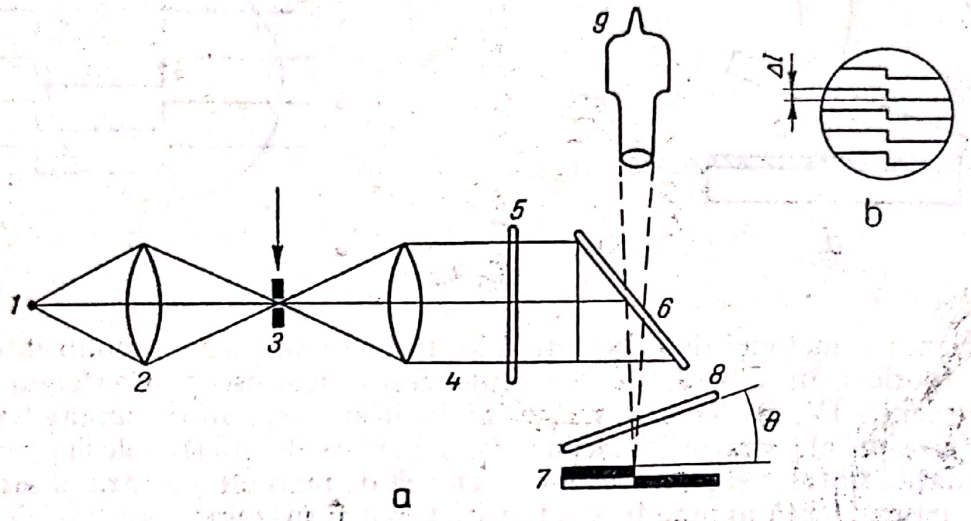


Fig. 4.22

De la sursa 1, lumina trece prin condensorul 2, diafragma 3, colimatorul 4 și filtrul 5, căzînd pe oglinda semitransparentă 6; o parte se reflectă căzînd pe sistemul 7 format din suportul cu stratul F peste care este plasată o plăcuță semitransparentă și reflectătoare 8 care formează un unghi θ cu suportul.

În figura 4.22, b este reprezentată imaginea de interferență observată cu ajutorul unui microscop, 9, de mărire mică. Liniile de interferență reprezintă contururile domeniilor de egală grosime în spațiul dintre cele două suprafețe, 7, aduse în contact. Este important ca unghiul θ al penei de aer care se formează între suportul cu pelicula 7 și suprafața plăcii de deasupra să fie cît mai mic. Într-adevăr, liniile de interferență care se formează satisfac relația [83]

$$n_i\lambda = 2n_r d_r \cos\theta, \qquad 4.4.3$$

unde n_r este indicele de refracție, d_r grosimea materialului, iar n_i ordinul de interferență. Pentru $\theta \to 0$ și $n_r \approx 1$, rezultă $d_r \approx \frac{\lambda}{2}$, adică inelele de interferență apar pentru fiecare variație cu $\frac{\lambda}{2}$ a grosimii, de unde și denumirea de benzi de interferență de egală grosime.

Dacă Δl este deplasarea franjelor de interferență datorită faptului că interferența apare la marginea peliculei dispuse pe suport (v. fig. 4.22), atunci grosimea h a stratului depus este dată de relația (vezi [81])

$$h = \frac{\Delta l}{l}\frac{\lambda}{2}, \qquad 4.4.4$$

l fiind distanța dintre două benzi vecine. Precizia metodei crește dacă pe o porțiune din suprafața suportului, acoperit cu stratul F, se depune o peliculă puternic

reflectătoare din aluminiu sau argint. În multe cazuri practice, pentru a obține un prag abrupt al stratului depus (în întregime) pe suport, se zgîrie acest strat cu un ac fin, apărînd astfel un canal C pe care se formează imaginea de interferență (fig. 4.23, b). Cu ajutorul unui microscop se observă o porțiune similară cu cea din figura 4.22, b, fapt care permite calculul grosimii stratului.

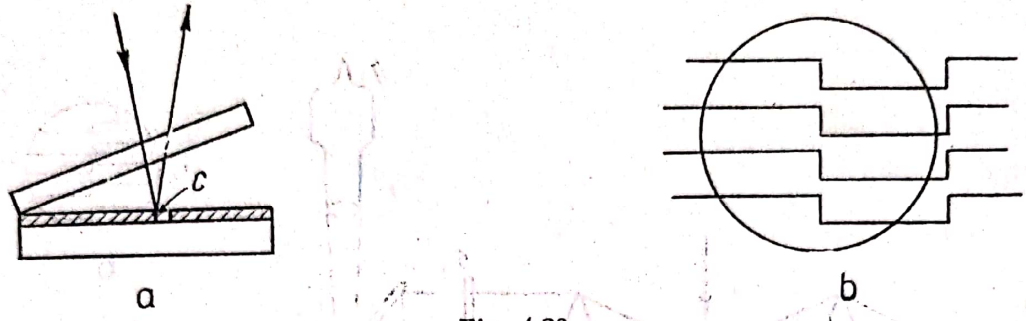


Fig. 4.23

O variantă a metodei descrise este folosită în cazul microscopului interferențial МИИ-4 fabricat în URSS. Cu ajutorul acestui microscop interferențial de tip Linnik (planșa IV, f) destinat măsurării înălțimii asperității suprafețelor se pot măsura grosimi ale straturilor depuse pe suporturi de sticlă, folosind interferența pe suprafața stratului și pe a sticlei în regiunea de margine a stratului sau pe locul unei zgîrieturi făcută anume în strat. Astfel, pot fi măsurate grosimi ale stratului între 0,03 μ și 1,5 μ.

Bibliografie

1. W. STECKLEMAKER, în *Thin Film Microelectronics* (sub red. L. HOLLAND), Chapman and Hall, London, 1965.
2. I. C. MOISIL, G. HUȚANU, *Fizică generală*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1968.
3. L. HOLLAND, *Vacuum deposition of thin films*, Chapman and Hall, London, 1956.
4. V. V. SLUȚKAIA, *Tonkie plenki v tehnike sverhvîsokih ciastot*, Gosenergizdat, Moskva — Leningrad, 1962.
5. S. A. VEKȘINSKI, *Novîi metod metallograficeskogo issledovania splavov*, Moskva, Gostenizdat, 1944.
6. S. METHFESSEL, *Dünne Schichten*, Springer—Verlag, Halle, 1953.
7. J. C. BRICE, U. PICK., „Vacuum", *14*, 395 (1964).
8. K. H. BEHRNDT, în *Physics of Thin Films* (sub red. G. HASS, R. E. THUN), vol. *3*, Academic Press, New York, 1966.
9. L. HOLLAND, W. STECKELMACHER, „Vacuum", *2*, 346 (1952).
10. V. A. VIS, „J. Opt. Soc. Am.", *46*, 906 (1956).
11. A. P. RUMIANȚEV, „P. T. E.", *5*, 102 (1959).
12. H. GÜNTHERSCHULZE, „Z. Phys.", *36*, 563 (1926).
13. E. M. DA SILVA, „Rev. Sci. Instr.", *31*, 959 (1960).
14. H. H. A. BATH, „Elec. Eng.", *37*, 321 (1965).
15. H. H. A. BATH, W. STECKELMACHER, „J. Sci. Instr.", *42*, 144 (1965).
16. B. S. DANILIN, *Vakuumnaia tehnika v proizvodstve integralnîh shem*, Energhia, Moskva, 1972.
17. L. G. SCHULZ, „J. Chem. Phys.", *17*, 1153 (1949).
18. T. E. HARTMAN, „J. Vac. Sci. Tech.", *2*, 239 (1965).

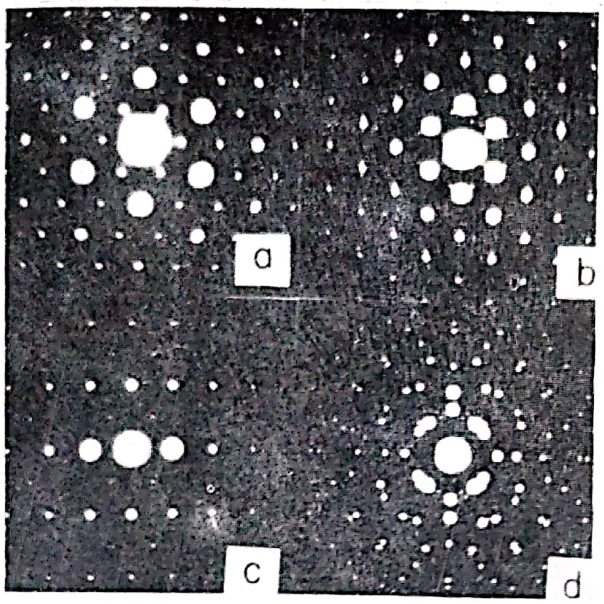
Scanned with OKEN Scanner

19. A. R. WOLTER, „J. Appl. Phys.", *36*, 2377 (1965).
20. H. M. TRENT și al., în *American Institute of Physics Handbook*, (sub red. D. E. GRAY), McGraw-Hill, New York, 1963, p. 2.
21. K. H. BEHRNDT, „Z. Angew. Phys.", *8*, 453 (1956).
22. I. SPÎNULESCU, *Măsurări electrice și electronice*, vol. I, II, Universitatea București, 1971, 1972.
23. R. VIEWEG, T. GAST, „Kunstoffe", *34*, 117 (1944).
24. T. GAST, „Feinwerktech.", *53*, 167 (1949).
25. T. GAST, „Z. Angew. Phys.", *8*, 164 (1956).
26. T. GAST, „Bull. ADE", *53*, 1061 (1962).
27. T. GAST, „Vakuum-Tech.", *14*, 41 (1965).
28. A. L. HOUDE, „*Vacuum Microbalance Technique*", vol. *3* (sub red. K. H. BEHRNDT) Plenum Press, New York, 1963, p. 1099.
29. R. E. HAYES, A. R. V. ROBERTS, „J. Sci. Instr.", *39*, 428 (1962).
30. C. A. NEUGEBAUER, „J. App. Phys.", *35*, 3599 (1964).
31. I. SPÎNULESCU-CARNARU, *Teză de doctorat*, Moscova, 1964.
32. K. V. ȘALIMOVA, I. SPÎNULESCU, N. V. PIROGOVA, „Izv. Vuz-ov", ser. fiz., *1*, 136 (1966).
33. W. STECKELMACHER și al., *Transactions of the 10th National Vacuum Symposium*, MacMillan, New York, 1963, p. 515.
34. J. A. BENNETT, T. P. FLANGAN, „J. Sci. Instr.", *37*, 143 (1960).
35. J. A. TURNER și al., „J. Sci. Instr.", *40*, 557 (1963).
36. W. F. LEONARD, R. L. RAMEY, „J. Appl. Phys.", *35*, 2963 (1964).
37. F. Z. KEISTER, R. Y. SCAPPLE, *Transactions of the 9th National Symposium*, MacMillan, New York, 1962, p. 116.
38. G. C. RIDDLE, *Proceedings of the 4th Symposium Electron Beam Technology*, Cambridge University Press, Cambridge, Mass., 1962, p. 340.
39. G. SAUSERBREY, „Z. Phys.", *155*, 206 (1959).
40. R. BOCHMANN, „J. Sci. Instr.", *29*, 73 (1952).
41. R. A. SYKES, „Proc. IRE", *36*, 4 (1948).
42. K. H. BEHRNDT, R. W. LOVE, „Vacuum", *12*, 1 (1962).
43. P. LOSTIS, „Rev. Opt.", *38*, 1 (1959).
44. D. MCKEOWN, „Rev. Sci. Instr.", *32*, 133 (1961).
45. A. W. WARNER, C. D. STOCKBRIDGE, „J. Appl. Phys.", *34*, 437 (1963).
46. B. S. DANILIN, *Vakuumnoe nanesenie tonkih plenok*, Energhia, Moskva, 1967.
47. R. V. JONES, „J. Sci. Instr.", *38*, 37 (1961).
48. O. HAASE, „Z. Naturforsch.", *12a*, 941 (1957).
49. D. D. METZGER, *Teză de doctorat*, Institutul de Tehnologie Massachusetts, 1958.
50. G. R. GIEDD, M. H. PERKINS, „Rev. Sci. Instr.", *31*, 773 (1960).
51. C. DUFOR, B. ZEGA, „Vide", *18*, 180 (1963).
52. R. B. BROWNELL și al., „Rev. Sci. Instr.", *35*, 1147 (1964).
53. H. SCHWARZ, „Rev. Sci. Instr.", *32*, 194 (1961).
54. J. J. ANTAL, A. H. WEBER, „Rev. Sci. Instr.", *23*, 424 (1952).
55. L. S. BIRKS, H. FRIEDMAN, „Phys. Rev.", *69*, 49 (1946).
56. H. FRIEDMAN, L. S. BIRKS, „Rev. Sci. Instr.", *17*, 99 (1946).
57. A. EISENSTEIN, „J. Appl. Phys.", *17*, 874 (1946).
58. W. H. V. DAVISON, „J. Sci. Instr.", *34*, 418 (1957).
59. M. DE CROES și al., „Nucl. Instr. Methods", *7*, 160 (1960).
60. G. MISSIROLI, U. VALDRÉ, „Nuovo Cimento Suppl.", *22*(2), 590 (1961).
61. S. I. ZASLAVSCHI și al., „P. T. E.", *1*, 156 (1963).
62. D. KANTELHARDT, O. SCHOTT, „Z. Angew. Phys.", *15*, 307 (1963).
63. L. REIMER, „Z. Angew. Phys.", *9*, 34 (1957).
64. S. OHH, K. G. CARROLL, „J. Appl. Phys.", *30*, 1620 (1959).

Scanned with OKEN Scanner

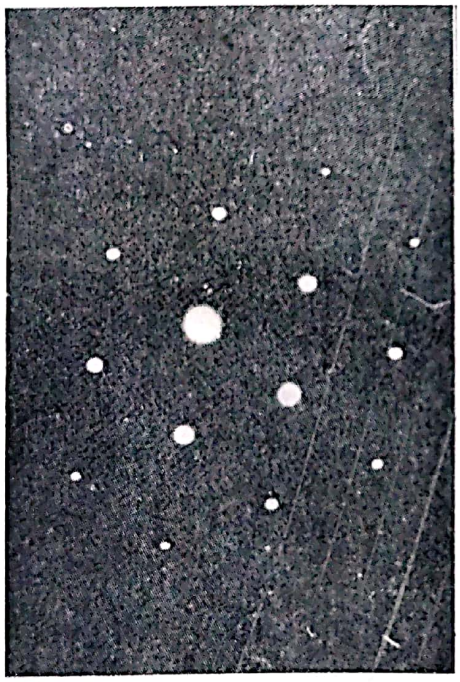
65. G. C. MÖNCH, „Optik", *9*, 75 (1952).
66. M. BANNING, „J. Opt. Soc. Am.", *37*, 792 (1947).
67. G. HASS, L. HADLEY, în *American Institute of Physics Handbook*, ed. a II-a, McGraw-Hill New York, 1963, p. 6.
68. S. TOLANSKY, *Multiple Beam Interferometry of Surface and Films*, Oxford University Press, Oxford, 1948.
69. R. H. MULLER, „J. Opt. Sci. Am.", *54*(3), 419 (1964).
70. A. F. BOGENSCHUTZ și al., „Z. Angew. Phys.", *14*, 469 (1962).
71. A. ANDANT, „J. Phys. Radium", *11*, 351 (1950).
72. P. GIACOMO, P. JACQUINOT, „J. Phys. Radium", *13*, 59A (1952).
73. V. L. LINDBERG, M. J. IRLAND, „J. Opt. Soc. Am.", *45*, 328 (1955).
74. A. C. TRAUB, „J. Opt. Soc. Am.", *46*, 999 (1956).
75. W. STECKELMACHER și al., „Vacuum", *9*, 171 (1959).
76. T. SAWAKI și al., „J. Vac. Japan", *3*, 304 (1960).
77. D. L. PERRY, „Appl. Opt.", *4*, 987 (1965).
78. I. SPÎNULESCU, I. MOLDOVEANU, *(Comunicare)*, Facultatea de Fizică, Univ. București, 1973.
79. F. P. DENNISOV, „P. T. E.", *1*, 155 (1963).
80. S. TOLANSKY, *Surface Microtopography*, John Wiley & Sons, New York, 1960.
81. H. E. BENNETT, J. M. BENNETT, în *Physics of Thin Films*, (sub red. G. HASS, R. E. THUN) vol. *IV*, Academic Press, New York, 1967.
82. G. D. SCOTT și al., „J. Appl. Phys.", *21*, 843 (1960).
83. M. BORN, E. WOLF, *Principles of Optics*, ed. II, Pergamon Press, MacMillan, New York, 1964, p. 286.
84. W. K. CHU și al., „Thin Solid Films", *17*, 1 (1973).

Scanned with OKEN Scanner

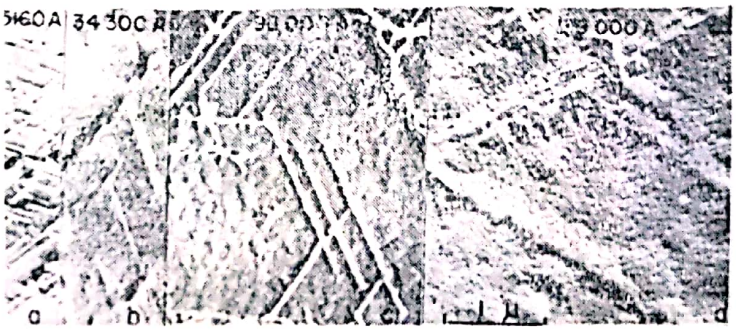


a

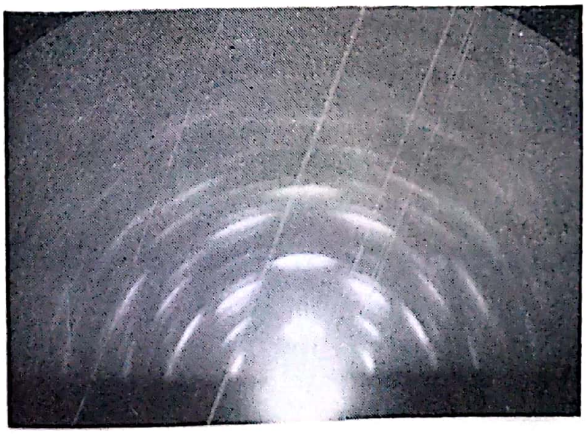
b



c



d



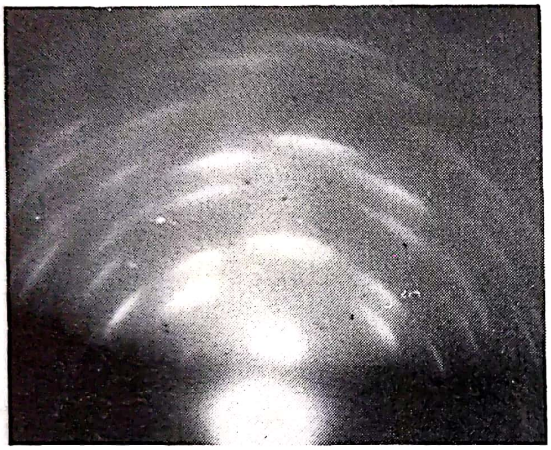
e

f

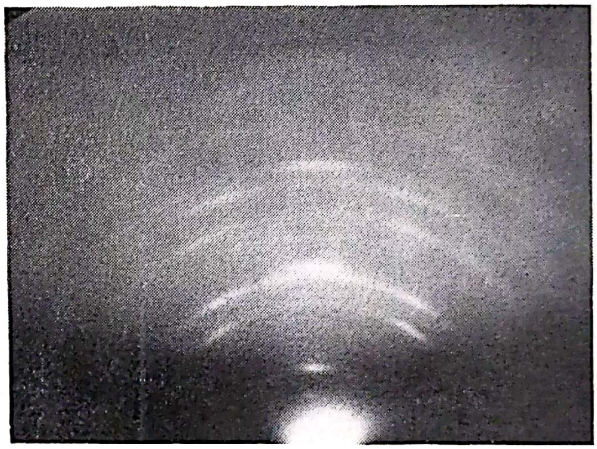
II

a

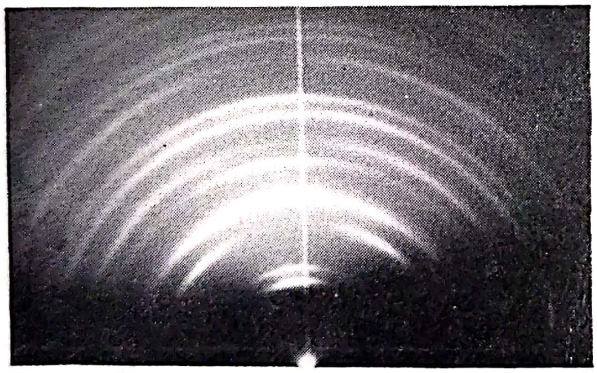
b



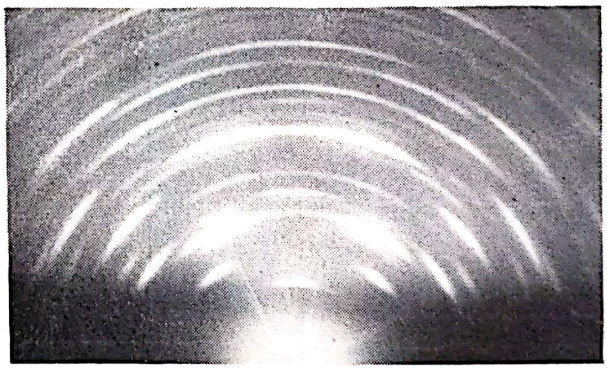
c



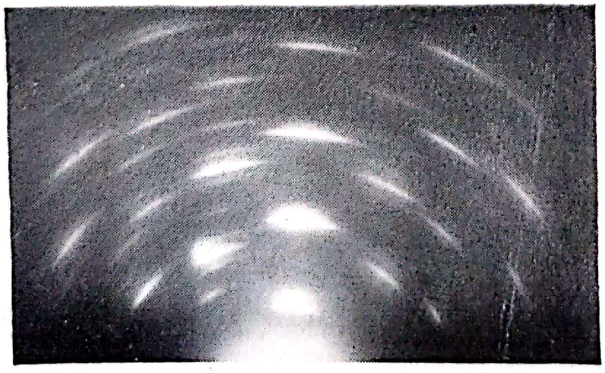
d



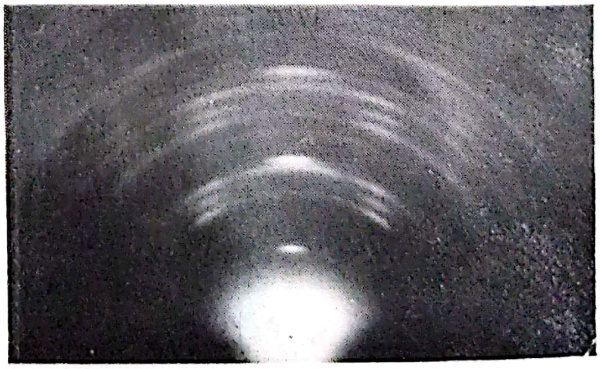
e



f

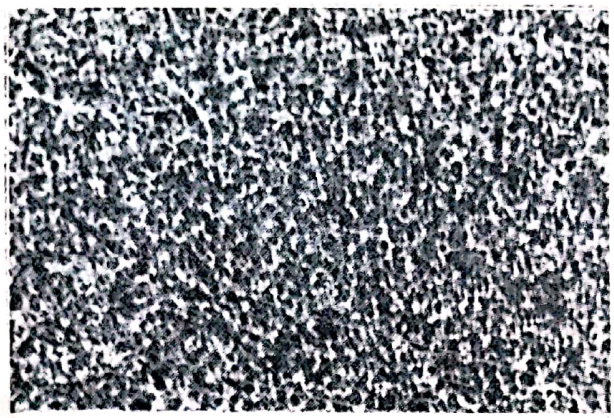


g

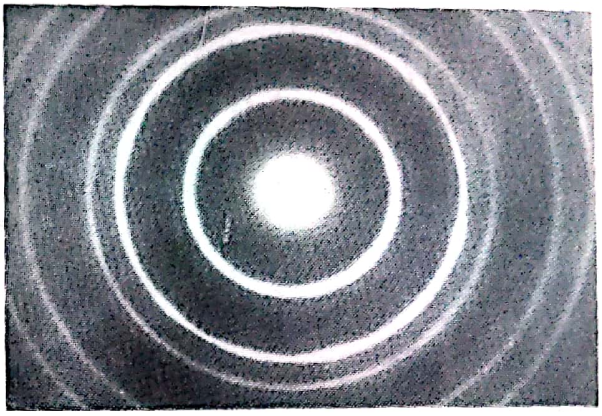


h

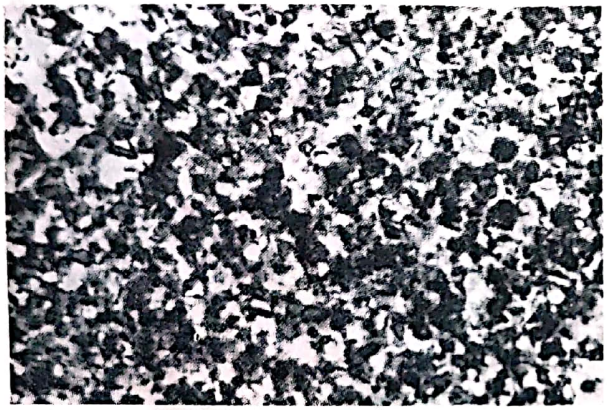
Scanned with OKEN Scanner



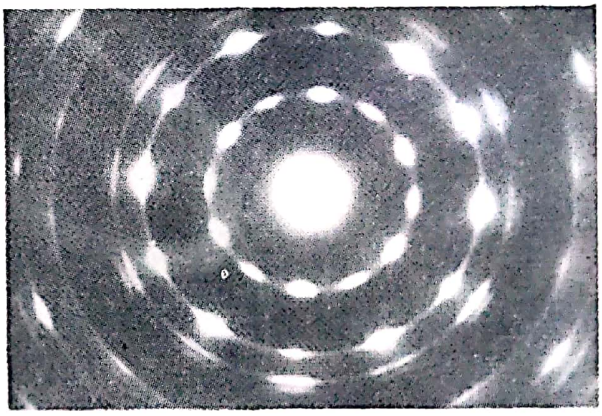
a



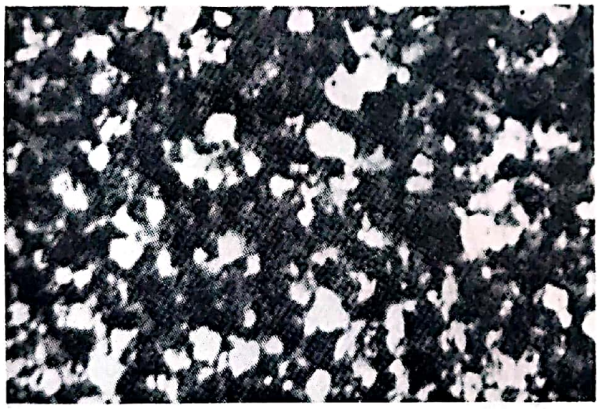
b



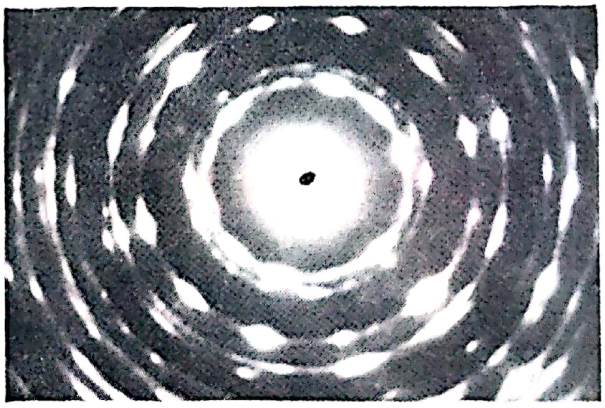
c



d



e



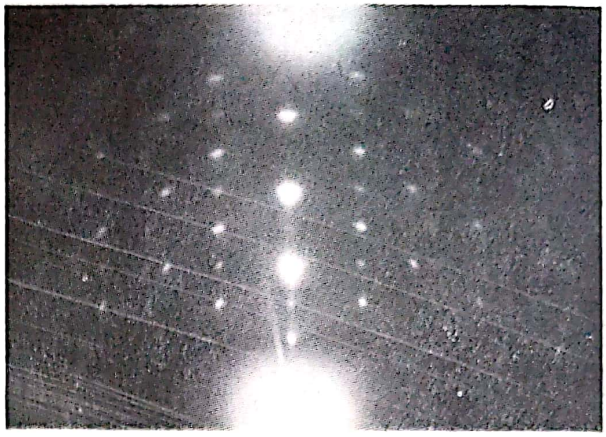
f

g

h

Scanned with OKEN Scanner

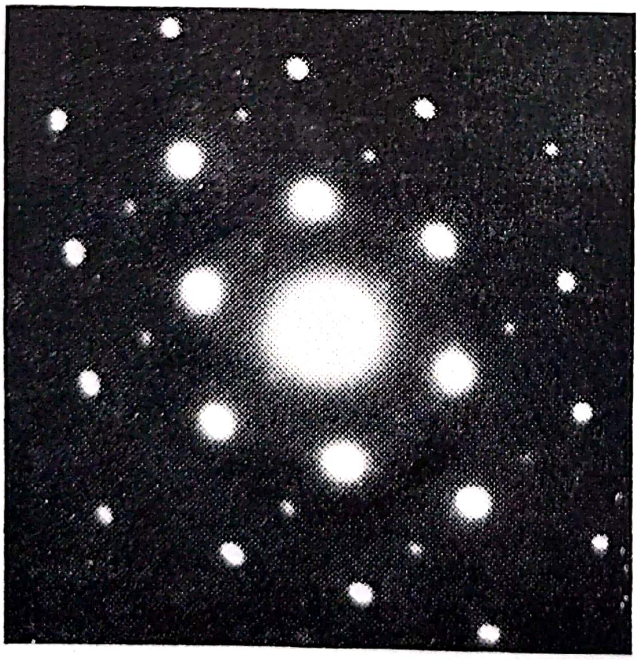
a



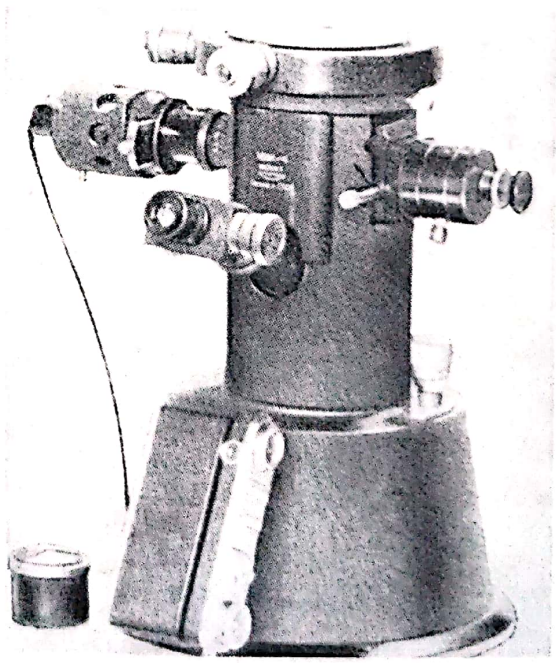
b

c

d



e



f

Scanned with OKEN Scanner

redată, după [33] o schemă bloc, destinată controlului grosimii și măsurării acesteia în timpul depunerii. Stratul (metalic) subțire joacă și rolul de element de comandă și dirijare; în momentul în care grosimea stratului atinge valoarea prestabilită, caracterizată evident printr-o anumită rezistență electrică, puntea se dezechilibrează iar semnalul este amplificat puternic, încît releul R acționează ecranul

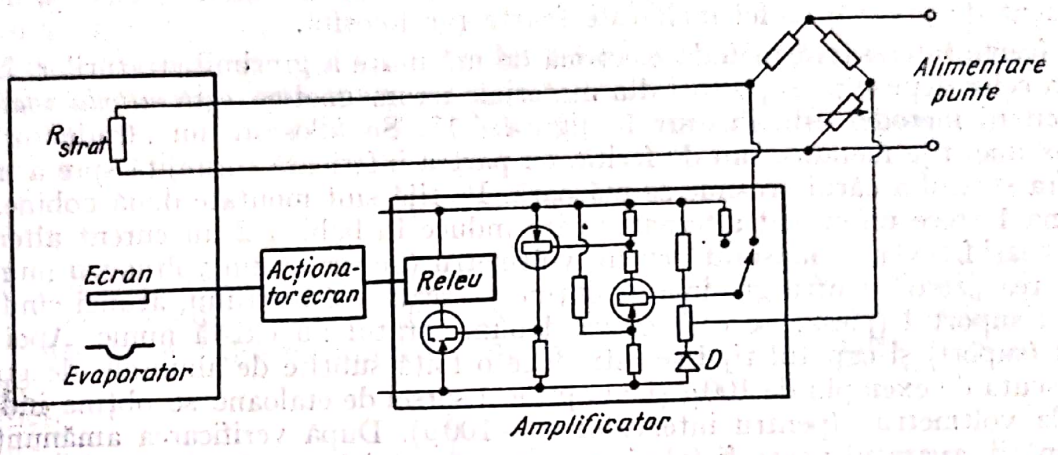


Fig. 4.13

E și contactele evaporatorului; în acest mod evaporarea este oprită la atingerea grosimii necesare. Evident, schema poate fi concepută în diferite moduri, de exemplu astfel încît releul să acționeze ecranul și contactele, atunci cînd se obține echilibrarea punții etc. Sistemul descris permite controlul rezistenței straturilor în intervalul $10 \div 10^3 \Omega$, dar limitele pot fi extinse prin modificarea adecvată a schemei.

Metoda capacitivă a fost de asemenea folosită pentru controlul grosimii stratului subțire în timpul depunerii. Astfel, Keister și Scapple [37] au utilizat un suport care conținea un condensator tip „pieptene", obținut prin metode fotolitografice din folie de aluminiu (fig. 4.14). Substanța depusă între „dinții" condensatorului mărea valoarea capacității, variația acesteia fiind pusă în evidență prin mijloace adecvate (metode sensibile de punte). Metoda este indicată mai ales pentru stra-

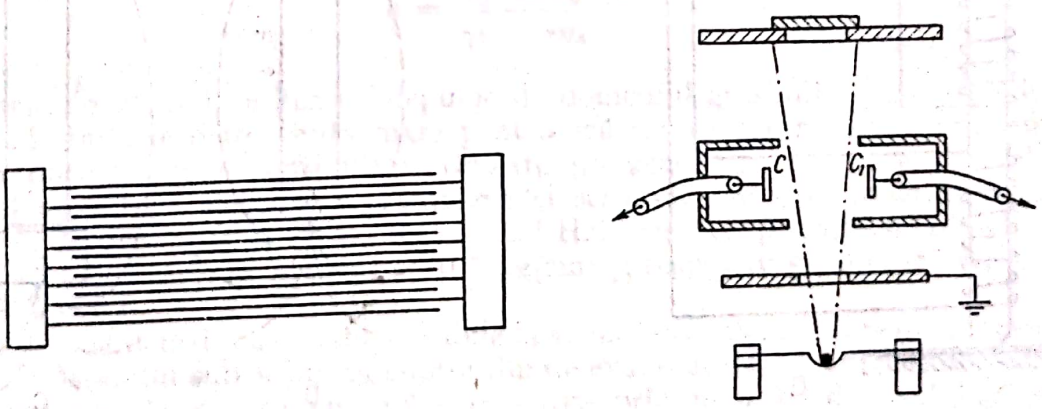


Fig. 4.14

turile subțiri dielectrice, caracterizate printr-o valoare mare a permitivității, dar prezintă dezavantajul incomodității dispozitivului, proba rămînînd fixată pe „condensatorul" plasat pe suport; în plus, oxizii, vaporii de apă etc., de pe suprafața suportului pot influența serios măsurările, ducînd la nereproductibilitate.

Scanned with OKEN Scanner

O altă variantă a metodei capacitive de măsurare a grosimii stratului depus este ilustrată, după Riddle [38], în figura 4.14, b. Metoda constă în măsurarea variației (creșterii) capacității sistemului de plăci $C - C_1$ cînd prin spațiul dintre ele trece fasciculul de particule ale substanței evaporate. Evident, măsurările sînt reproductibile pentru condiții de evaporare ($t_{evap.}$, t_{suport}, presiune, durata evaporării, compoziția materialului etc.) riguros constante. Însă, nici această metodă nu este suficient de precisă, astfel încît este foarte rar folosită.

O foarte interesantă metodă electrică de măsurare a grosimii straturilor, în special a celor depuse pe suporturi din materiale feromagnetice, este *metoda inductivă*. Principiul metodei este ilustrat în figura 4.15. Se folosește un „traductor" sub forma unei tije metalice sau de ferită, cu partea inferioară rotunjită spre a nu deteriora stratul a cărui grosime se măsoară. Pe tijă sînt montate două bobine. Prin bobina 1 trece un curent alternativ care induce în bobina 2 un curent alternativ de aceeași frecvență, măsurată cu un voltmetru (uneori cu un voltmetru numeric). Valoarea „zero" pentru grosime se obține pe scala voltmetrului, atunci cînd între tijă și suportul (piesa) pe care se va depune stratul nu există nimic. Apoi între piesă (suport) și capătul tijei se introduce o foiță subțire de aluminiu de grosime cunoscută de exemplu de 100 μ și cu ajutorul sursei de etaloane se obține indicația 100 la voltmetru (pentru intervalul $0 - 100\,\mu$). După verificarea amănunțită a etalonării, aparatul poate fi folosit pentru măsurări în producția de serie.

Principiul metodei descrise se înțelege analizînd figura 4.15, b. Se observă că atunci cînd la capătul barei-traductor se adaugă o porțiune din material feromagnetic (stratul depus), liniile de inducție magnetică se vor prelungi prin acesta, deci fluxul prin bobina 2 va varia în funcție de distanța dintre traductor și suport, adică în funcție de grosimea stratului depus. Pentru distanțe mici (< 1 mm) variația tensiunii electromotoare induse în bobina 2 (în urma aplicării tensiunii alternative la bobina 1), în funcție de grosimea peliculei (lungimea suplimentară

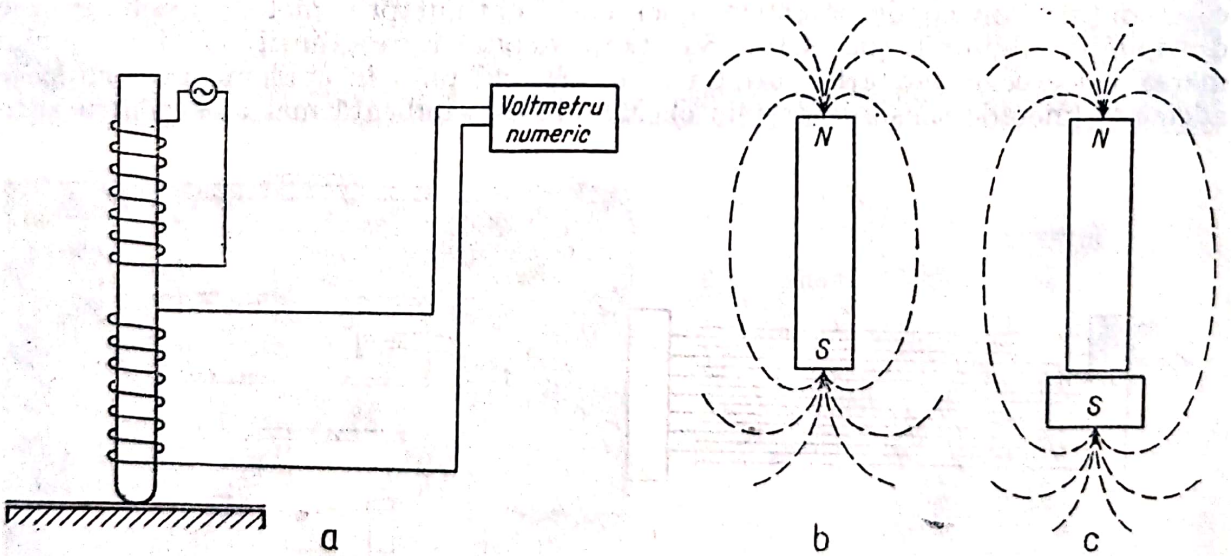


Fig. 4.15

a barei), este, cu o bună aproximație, liniară [78]. Pentru sesizarea acestei mici variații se folosește un voltmetru electronic sensibil sau un voltmetru numeric.

Metoda cuarțului rezonant este deosebit de precisă și comodă, respectiva metodă fiind, deci, foarte mult folosită. Procedeul se bazează pe variația frecvenței unui

Scanned with OKEN Scanner

oscilator cu cuarț la variația (creșterea) masei (și grosimii) plăcuței de cuarț. Din acest punct de vedere metoda poate fi inclusă în categoria microbalanțelor de măsurare a maselor depuse. Avantajul principal al metodei constă în universalitatea ei, fiind aplicabilă în cazul depunerii metalelor, semiconductorilor, dielectricilor etc. Schema de lucru este de obicei destul de complexă, aparatul jucînd și rolul de monitor-controlor al evaporării, oprind procesul în momentul atingerii grosimii dorite [5].

Pentru calcularea grosimii d a stratului depus se cere cunoașterea densității γ a materialului considerat sub formă de strat subțire.

Dacă Δm este masa stratului depus, din $V = \Delta m/\gamma$, rezultă grosimea d

$$d = \frac{\Delta m}{s\gamma}, \qquad 4.3.1$$

S fiind suprafața cristalului de cuarț pe care s-a depus stratul subțire.

Frecvența de oscilație a cristalului de cuarț variază odată cu variația masei acestuia cu Δm de la valoarea inițială a masei, m_0 conform formulei [1, 46].

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\Delta m}{m_0}, \qquad 4.3.2$$

Δf fiind variația frecvenței de rezonanță. Dacă se înlocuiește Δm rezultată din relația 4.3.2, atunci 4.3.1 devine

$$d = \frac{m_0}{f_0 s\gamma}\Delta f. \qquad 4.3.3$$

Pentru straturile subțiri metalice γ este constantă, deci funcția $d = \varphi(\Delta f)$ exprimată de 4.3.3 se poate reprezenta grafic printr-o dreaptă. De obicei d se exprimă nu în funcție de Δf, ci în funcție de frecvența f de oscilație a cristalului de cuarț, ca de exemplu în lucrarea [47]. În acest caz $\Delta f = f_0 - f$, deoarece frecvența de oscilație a cuarțului scade cu creșterea grosimii. Înlocuind pe Δf în 4.3.3 se obține pentru $d = (f)$ următoarea expresie [46]

$$d = \frac{m_0}{\gamma s} - \frac{m_0}{\gamma s f_0} f. \qquad 4.3.4$$

Alegerea frecvenței de lucru f depinde de domeniul grosimilor care trebuie măsurate, alegîndu-se o frecvență mare pentru măsurarea grosimilor foarte mici, în vederea obținerii unei sensibilități ridicate (în acest caz se alege $f \approx 10^7$ Hz). Folosind aparatură electronică complexă și sensibilă, se pot pune în evidență variații de frecvență $\Delta f \approx 20$ Hz (la $f = 10^7$ Hz), ceea ce permite măsurarea unor variații Δm ale masei de ordinul a 10^{-8} $\mu g/cm^2$ și respectiv grosimi cuprinse între 100 și 100 000 Å.

Întrucît cristalele de cuarț sînt sensibile la variația temperaturii pentru prevenirea încălzirii cristalului sub acțiunea cuptorului de evaporare sau a cuptorului suportului se apelează la răcirea cu apă care curge prin mici conducte 3 (fig. 4.16). Cristalul (1) este ușor apăsat pe contactele electrice cu ajutorul lamelei 2 (fig. 4.16, a). Asemenea aparate electronice de măsurat grosimea straturilor depuse se construiesc în așa fel încît să poată controla și procesul de evaporare, oprind evaporarea în momentul obținerii grosimii necesare. Schema bloc a unei instalații de control

[5] Metoda cuarțului rezonant este descrisă pe larg în numeroase lucrări [39 ÷ 45].

a ratei de depunere este redată în figura 4.17. După cum se vede din figură, controlul grosimii stratului și al vitezei de evaporare se face simultan, folosind două cristale de cuarț, depunerea fiind întreruptă prin comanda ecranului E care oprește fasciculul de substanță în drumul spre suport.

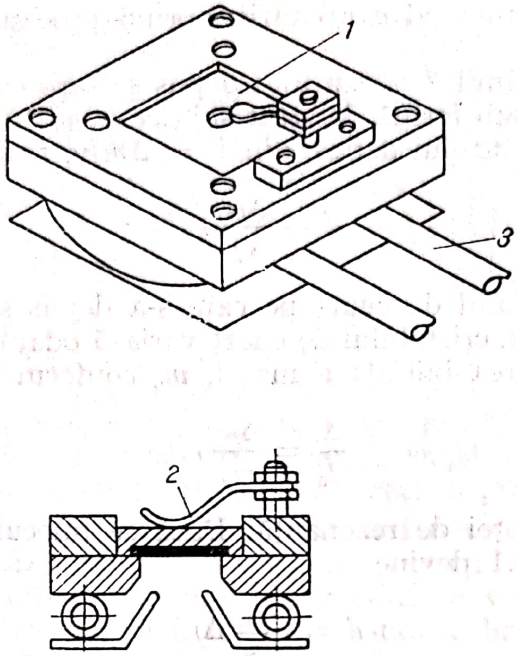


Fig. 4.16

Metoda rezonatorului cu cuarț sau a frecvențmetrului cu cuarț este precisă, sensibilă și cu inerție mică. Cu toate acestea metoda este influențată de temperatură și de operațiile de curățire a stratului depus. De obicei, stratul depus este înlăturat prin dizolvare în soluție de NaOH, dar aceasta poate influența și contactele (de Al) ale cristalului. În plus, pot apare erori în urma dezlipirii vreunei

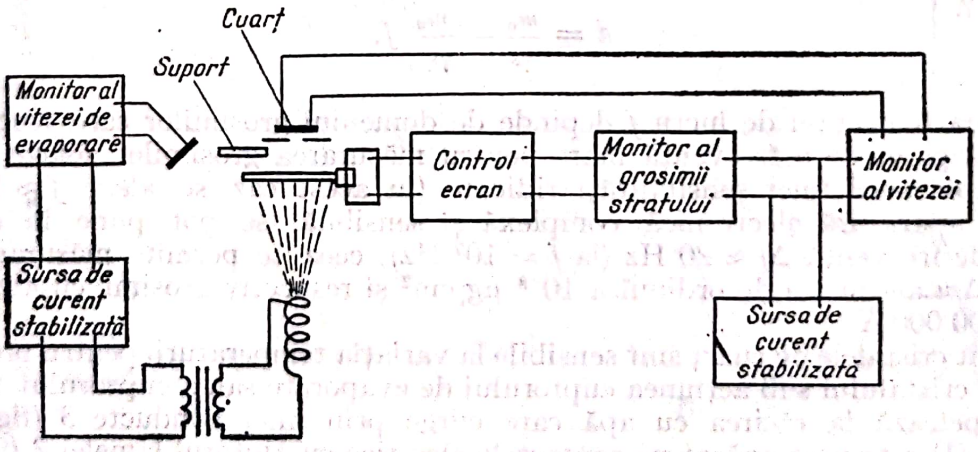


Fig. 4.17

părți a stratului de pe cuarț, în timpul depunerii. Etalonarea aparatului se face prin metode optice, în special interferometrice.

O altă metodă electrică, mult folosită în controlul grosimii straturilor depuse este metoda *manometrului de ionizare*. Ea constă în ionizarea fluxului de particule

Scanned with OKEN Scanner

evaporate, sau a unei părți din acest fascicul și măsurarea curentului ionic, cu ajutorul unui manometru de ionizare. Această metodă a fost folosită prima dată, pentru detecția fasciculelor moleculare, în 1928 și adaptată pentru straturi subțiri de Haase [48] și Metzger [49], precum și de alți autori [50 ÷ 52].

Curentul ionic este proporțional cu numărul total de molecule (atomi din incintă și cu probabilitatea lor de ionizare, astfel încît între viteza de evaporare și valoarea

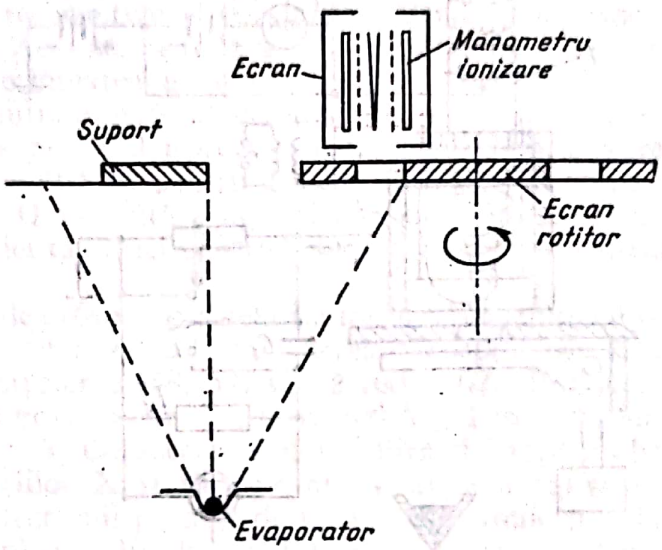


Fig. 4.18

acestui curent va exista o relație liniară. Cu toate acestea, în incintă există multe gaze reziduale (v. paragraful 1.2.1), ceea ce face ca, la viteze mici de evaporare, curentul ionic I_g^+ al acestor gaze reziduale să fie comparabil cu cel al vaporilor substanței evaporate I_v^+. Pentru separarea celor doi curenți, mai mulți autori [48, 50, 53], printre care și Haase [48], au folosit metoda ecranului rotitor dispus în calea fasciculului de substanță evaporată, producînd astfel o modulație a curentului ionic corespunzător părții de substanță care cădea în regiunea manometrului ionic (fig. 4.18). Instrumentul de măsurat, cuplat la traductorul de ionizare, era sensibil numai la curentul ionic modulat (cu o frecvență de modulație de ~ 6 Hz), adică numai la cel proporțional cu masa substanței evaporate. Într-un sistem analog Schwartz a folosit un ecran vibrator cu o frecvență de $20 \div 30$ Hz, ceea ce i-a permis o mai bună separare a curentului ionic modulat și un control al vitezei de condensare de ordinul a 1 Å/s, pentru asemenea materiale ca Al, Ni, Cr.

O schemă de principiu a acestei ultime variante a metodei este ilustrată în figura 4.19. Ecranul este pus în vibrație cu ajutorul unui generator de joasă frecvență, echipat cu un amplificator 3. Manometrul ionic constă dintr-un filament 1 (deci are o sursă de electroni, care produc ionizarea), din grila (2) și din colectorul de ioni (4). Electronii emiși de catod sînt accelerați la tensiuni de $+150 \div 200$ V, producînd ionizarea moleculelor din sistem. Colectorul, pus la un potențial slab negativ ($-10 \div -20$ V), este construit sub forma unei foițe subțiri de metal depusă pe suprafața internă a cilindrului de sticlă.

Pentru determinarea grosimii h a stratului se efectuează integrarea în timp a mărimii componentei variabile a curentului ionic, I_i^+,

$$h = \frac{1}{G}\int I_v^+ \, dt \qquad 4.3.5$$

G fiind un factor care depinde de geometria traductorului ionic. În figura 4.20 este dată dependența grosimii stratului de mărimea sarcinii măsurate cu integratorul de curent, pentru Al, Ni și Cr [46].

Pentru măsurarea vitezei de evaporare se pot folosi și manometre de construcție inversată (v. paragraful 1.2.3) în montaj (electronic) adecvat. În vederea măsurării

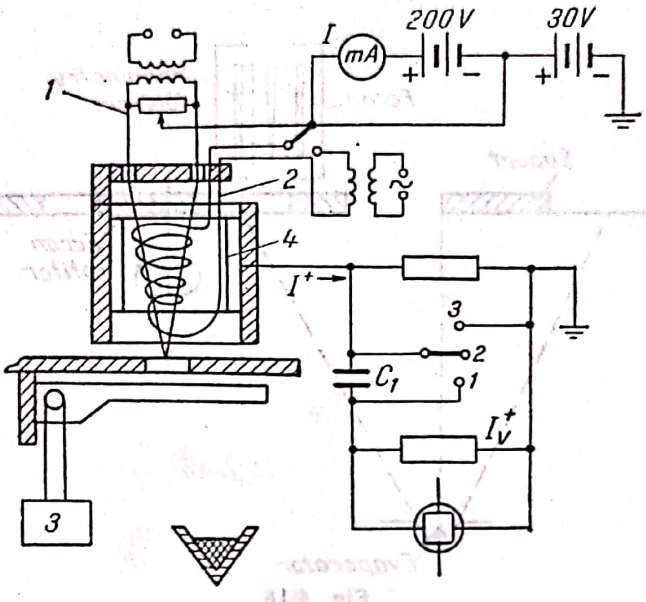


Fig. 4.19

unei game largi de grosimi se apelează la metode de compensare care permit eliminarea curentului ionic I_g^+ al gazelor reziduale. Un asemenea montaj este redat în figura 4.21. După cum se vede din figură, se apelează la două traductoare de ionizare, unul măsurînd viteza de condensare, iar celălalt jucînd rolul manometrului

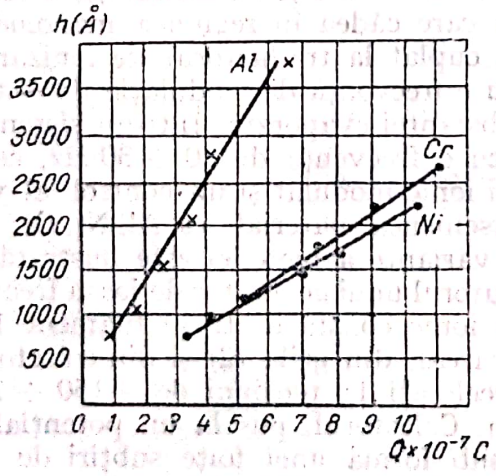


Fig. 4.20

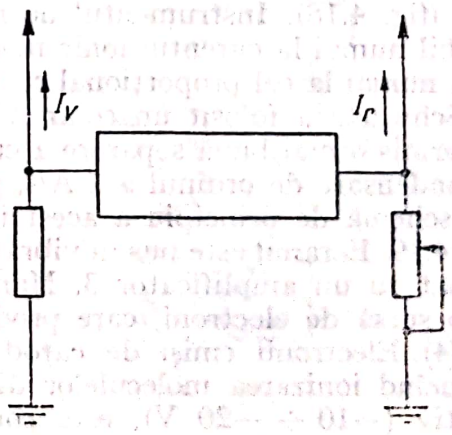


Fig. 4.21

de ionizare pentru măsurarea presiunii. Montajul electronic este similar celui din figura 4.19. Componenta variabilă a curentului ionic este amplificată, detectată și aplicată la instrumentul indicator, ale cărui indicații sînt proporționale cu viteza de condensare, precum și la un integrator numeric ale cărui indicații sînt propor-

ţionale cu grosimea stratului. Aparatul poate fi dotat şi cu un înregistrator şi permite automatizarea obţinerii straturilor subţiri metalice sau dielectrice cu grosimi între 100 şi 10 000 Å.

Metoda radiometrică este mai puţin utilizată, ea necesitînd surse şi detectoare adecvate măsurării grosimii prin absorbţia radiaţiilor în strat; în plus în cazul emisiei radioactive a substanţei în probă, este aplicabilă numai la straturi foarte subţiri (< 1000 Å).

Metoda emisiei radioactive a substanţei depuse presupune evaporarea indicatorului radioactiv. Această metodă a fost folosită pentru prima dată de Antal şi Weber [54] la determinarea grosimii straturilor subţiri de bismut. Aceştia, prin bombardarea bismutului natural cu neutroni, au obţinut ^{210}Bi radioactiv pe care l-au folosit ca material pentru evaporare. Metoda a permis măsurarea unor grosimi pînă la $d = 450$ Å; pentru grosimi mai mari radiaţia era absorbită total de stratul studiat. O variantă a acestei metode constă în activarea suportului şi măsurarea absorbţiei radiaţiei pentru diferite grosimi ale stratului depus pe suport [55].

În măsurătorile de grosimi prin tehnica iradierii stratului cu o sursă şi măsurarea atenuării radiaţiei, se folosesc cel mai adesea absorbţia sau împrăştierea radiaţiilor X [55, 57], a radiaţiilor α [58, 59] sau β [60 ÷ 62]. Prin aceste procedee se pot măsura straturi cu grosimi cuprinse între 100 Å şi 1 mm, folosind în special absorbţia radiaţiilor α şi β. Cu succes se pot utiliza difracţia radiaţiilor X precum şi fluorescenţa radiaţiilor X şi fluorescenţa straturilor însăşi (pentru grosimi mai mici de 100 Å). Electronii produşi de un tun electronic (de la un microscop electronic) cu energii pînă la 100 keV pot fi şi ei folosiţi pentru măsurarea grosimilor pînă la cîteva mii de angströmi, în special în cazul straturilor subţiri izolatoare [63, 64].

4.4. **Metode optice de măsurare a grosimii straturilor subţiri**

Măsurarea grosimii straturilor subţiri prin metode optice se poate face atît în timpul depunerii probelor cît şi după scoaterea stratului din incintă. Cele mai utilizate sînt măsurările grosimii în timpul depunerii, în vederea obţinerii unor straturi de anumite grosimi. În acest scop se folosesc mult metodele *fotometrică* (se măsoară intensitatea luminii transmise prin strat) şi *elipsometrică*. Pentru măsurarea grosimii stratului după scoaterea sa din incintă se folosesc de asemenea multe procedee optice, cum sînt cele de interferometrie, aprecierea după culoarea stratului, *metoda spectrometrică*, interferenţa radiaţiilor X etc.

1) Măsurarea grosimii peliculelor după **culoarea stratului.** Se bazează pe interferenţa „razelor de egală înclinare" pe suprafaţa plăcuţei: dacă incidenţa razei pe suprafaţa ce conţine pelicula este apropiată de normală şi dacă pelicula este suficient de subţire, atunci distanţa dintre două maxime sau minime vecine este atît de mare, încît întreaga arie a peliculei (dacă nu e prea întinsă) se colorează într-o singură culoare [7, 8, 65]. Metoda presupune o calibrare prealabilă şi poate fi folosită şi în cazul depunerii în vid a peliculelor pe suprafeţe diferite, urmărindu-se schimbarea culorii unei plăcuţe de control plasată lîngă proba studiată [66]. Aprecierea culorii este desigur subiectivă, de aceea, în cele mai multe cazuri, se utilizează un spectrometru.

2) **Metoda fotometrică.** Este foarte mult folosită la măsurarea grosimii stratului în timpul formării sale, datorită simplităţii şi accesibilităţii ei. Evident că pentru măsurarea intensităţii luminii transmise se impune ca atît suportul cît şi stratul depus să fie transparente. În caz contrar se poate folosi într-o oarecare măsură

Scanned with OKEN Scanner

reflectanța stratului depus, dar aceste măsurări nu sînt suficient de obiective dacă nu se poate obține reflexia și pe suprafața de separare suport-peliculă.

Dacă d este grosimea stratului depus, iar λ_0 lungimea de undă a luminii folosite, atunci între intensitatea I a luminii transmise și intensitatea I_0 a luminii incidente există o relație exponențială [67]

$$I = I_0 e^{-\frac{4\pi k}{\lambda_0} d}, \qquad 4.4.1$$

k fiind indicele de extincție. De obicei se folosesc grafice sub formă de nomograme într-o scară semilogaritmică. Pentru măsurarea intensității transmise se folosește un fotoelement echipat cu o schemă electronică adecvată.

În relația 4.4.1, mărimile I și I_0 trebuie măsurate în interiorul mediului absorbant, de aceea I_0 se înlocuiește cu mărimea $(1 - R)$, unde R este *reflectanța* stratului ce depinde mult de starea stratului, de structura lui, precum și de d.

Pentru măsurarea grosimii straturilor dielectrice prin această metodă, se folosesc efectele de interferență care apar în sistemul strat-suport și care constau în următoarele [1, 68, 69]. Dacă indicele de refracție al materialului depus diferă de cel al suportului, atunci, în urma iluminării sistemului suport-strat cu lumină monocromatică, se observă că intensitatea luminii reflectate se micșorează, atingînd un minim cînd grosimea optică (densitatea optică) a stratului devine egală cu $\frac{\lambda}{4}$. Fenomenul se datorează extincției prin interferență a luminii reflectate de suprafața liberă a stratului și de suprafața de separare suport-strat. Mărind grosimea stratului se obține un maxim datorită reflexiei pe suprafața liberă a stratului cînd grosimea optică atinge $\frac{\lambda}{2}$, apoi din nou un minim pentru $d = \frac{3}{4}\lambda$ etc. Dacă n_s este indicele de reflexie al stratului, atunci relația dintre grosimea d și lungimea de undă este

$$n_s d = 2m \frac{\lambda}{4}, \qquad 4.4.2$$

m fiind ordinul maximului sau minimului. Din 4.4.2 se observă că pentru $n_s = 2{,}0$ și $d = 2\mu$, rezultă $2m = 16$ sau $m = 8$. În acest caz, pentru obținerea unei grosimi de 2μ este necesar să se oprească depunerea imediat după observarea celui de-al optulea maxim (sau minim). Pentru măsurarea grosimii straturilor prin această metodă se folosesc fotometre speciale [71 ÷ 77]. Metoda este mai ales utilă pentru obținerea filtrelor din pelicule dielectrice alcătuite din multe straturi și uneori prin succesiunea periodică a straturilor, din două materiale (dielectrice) diferite, de exemplu ZnS și MgF_2 (v. [75]). De obicei aceste filtre trebuie să aibă grosimi corespunzătoare unui număr dat de $\frac{\lambda}{4}\left(\text{sau } \frac{\lambda}{2}\right)$, ceea ce corespunde unui anumit număr de pelicule suprapuse și, totodată, unei grosimi controlate riguros prin metoda (fotometrică) descrisă.

3) **Metoda interferometrică.** Există diferite metode interferometrice pentru măsurarea grosimii straturilor, în special după ce acestea au fost scoase din incinta în care au fost obținute [6].

Se pot obține două tipuri de benzi de interferență: benzi de egală grosime și benzi de același ordin de interferență. În primul caz se folosește lumină monocro-

[6] O tratare exhaustivă a acestor metode se găsește în lucrările lui Tolansky [79, 80], precum și în lucrările de sinteză [7, 81, 82].

Scanned with OKEN Scanner

matică, interferența producîndu-se într-un spațiu limitat între suprafața probei și o oglindă semitransparentă. Benzile de același ordin se observă prin iluminarea cu lumină albă, cînd razele reflectate provenite din domeniul interferenței ajung în fanta spectrometrului.

Schema bloc pentru măsurarea grosimii stratului prin metoda benzilor de egală grosime este dată în figura 4.22, a.

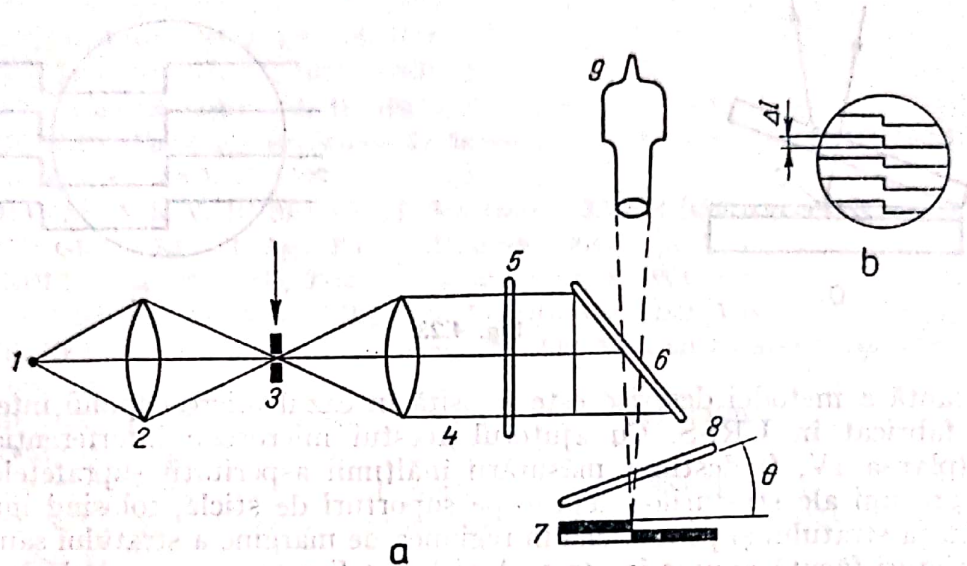


Fig. 4.22

De la sursa 1, lumina trece prin condensorul 2, diafragma 3, colimatorul 4 și filtrul 5, căzînd pe oglinda semitransparentă 6; o parte se reflectă căzînd pe sistemul 7 format din suportul cu stratul F peste care este plasată o plăcuță semitransparentă și reflectătoare 8 care formează un unghi θ cu suportul.

În figura 4.22, b este reprezentată imaginea de interferență observată cu ajutorul unui microscop, 9, de mărire mică. Liniile de interferență reprezintă contururile domeniilor de egală grosime în spațiul dintre cele două suprafețe, 7, aduse în contact. Este important ca unghiul θ al penei de aer care se formează între suportul cu pelicula 7 și suprafața plăcii de deasupra să fie cît mai mic. Într-adevăr, liniile de interferență care se formează satisfac relația [83]

$$n_i\lambda = 2n_r d_r \cos\theta, \qquad 4.4.3$$

unde n_r este indicele de refracție, d_r grosimea materialului, iar n_i ordinul de interferență. Pentru $\theta \to 0$ și $n_r \approx 1$, rezultă $d_r \approx \frac{\lambda}{2}$, adică inelele de interferență apar pentru fiecare variație cu $\frac{\lambda}{2}$ a grosimii, de unde și denumirea de benzi de interferență de egală grosime.

Dacă Δl este deplasarea franjelor de interferență datorită faptului că interferența apare la marginea peliculei dispuse pe suport (v. fig. 4.22), atunci grosimea h a stratului depus este dată de relația (vezi [81])

$$h = \frac{\Delta l}{l}\frac{\lambda}{2}, \qquad 4.4.4$$

l fiind distanța dintre două benzi vecine. Precizia metodei crește dacă pe o porțiune din suprafața suportului, acoperit cu stratul F, se depune o peliculă puternic

reflectătoare din aluminiu sau argint. În multe cazuri practice, pentru a obține un prag abrupt al stratului depus (în întregime) pe suport, se zgîrie acest strat cu un ac fin, apărînd astfel un canal C pe care se formează imaginea de interferență (fig. 4.23, b). Cu ajutorul unui microscop se observă o porțiune similară cu cea din figura 4.22, b, fapt care permite calculul grosimii stratului.

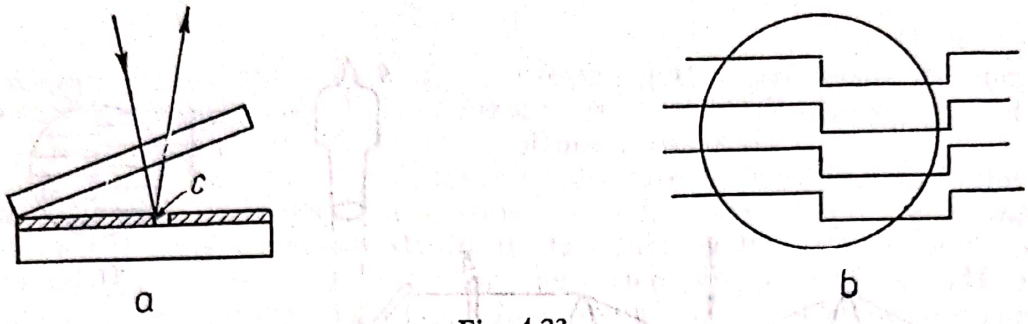


Fig. 4.23

O variantă a metodei descrise este folosită în cazul microscopului interferențial МИИ-4 fabricat în URSS. Cu ajutorul acestui microscop interferențial de tip Linnik (planșa IV, f) destinat măsurării înălțimii asperității suprafețelor se pot măsura grosimi ale straturilor depuse pe suporturi de sticlă, folosind interferența pe suprafața stratului și pe a sticlei în regiunea de margine a stratului sau pe locul unei zgîrieturi făcută anume în strat. Astfel, pot fi măsurate grosimi ale stratului între 0,03 μ și 1,5 μ.

Bibliografie

1. W. STECKLEMAKER, în *Thin Film Microelectronics* (sub red. L. HOLLAND), Chapman and Hall, London, 1965.
2. I. C. MOISIL, G. HUȚANU, *Fizică generală*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1968.
3. L. HOLLAND, *Vacuum deposition of thin films*, Chapman and Hall, London, 1956.
4. V. V. SLUȚKAIA, *Tonkie plenki v tehnike sverhvîsokih ciastot*, Gosenergizdat, Moskva — Leningrad, 1962.
5. S. A. VEKȘINSKI, *Novîi metod metallograficeskogo issledovania splavov*, Moskva, Gostenizdat, 1944.
6. S. METHFESSEL, *Dünne Schichten*, Springer—Verlag, Halle, 1953.
7. J. C. BRICE, U. PICK., „Vacuum", *14*, 395 (1964).
8. K. H. BEHRNDT, în *Physics of Thin Films* (sub red. G. HASS, R. E. THUN), vol. *3*, Academic Press, New York, 1966.
9. L. HOLLAND, W. STECKELMACHER, „Vacuum", *2*, 346 (1952).
10. V. A. VIS, „J. Opt. Soc. Am.", *46*, 906 (1956).
11. A. P. RUMIANȚEV, „P. T. E.", *5*, 102 (1959).
12. H. GÜNTHERSCHULZE, „Z. Phys.", *36*, 563 (1926).
13. E. M. DA SILVA, „Rev. Sci. Instr.", *31*, 959 (1960).
14. H. H. A. BATH, „Elec. Eng.", *37*, 321 (1965).
15. H. H. A. BATH, W. STECKELMACHER, „J. Sci. Instr.", *42*, 144 (1965).
16. B. S. DANILIN, *Vakuumnaia tehnika v proizvodstve integralnîh shem*, Energhia, Moskva, 1972.
17. L. G. SCHULZ, „J. Chem. Phys.", *17*, 1153 (1949).
18. T. E. HARTMAN, „J. Vac. Sci. Tech.", *2*, 239 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

19. A. R. WOLTER, „J. Appl. Phys.", *36*, 2377 (1965).
20. H. M. TRENT şi al., în *American Institute of Physics Handbook*, (sub red. D. E. GRAY), McGraw-Hill, New York, 1963, p. 2.
21. K. H. BEHRNDT, „Z. Angew. Phys.", *8*, 453 (1956).
22. I. SPÎNULESCU, *Măsurări electrice şi electronice*, vol. I, II, Universitatea Bucureşti, 1971, 1972.
23. R. VIEWEG, T. GAST, „Kunstoffe", *34*, 117 (1944).
24. T. GAST, „Feinwerktech.", *53*, 167 (1949).
25. T. GAST, „Z. Angew. Phys.", *8*, 164 (1956).
26. T. GAST, „Bull. ADE", *53*, 1061 (1962).
27. T. GAST, „Vakuum-Tech.", *14*, 41 (1965).
28. A. L. HOUDE, „*Vacuum Microbalance Technique*", vol. *3* (sub red. K. H. BEHRNDT) Plenum Press, New York, 1963, p. 1099.
29. R. E. HAYES, A. R. V. ROBERTS, „J. Sci. Instr.", *39*, 428 (1962).
30. C. A. NEUGEBAUER, „J. App. Phys.", *35*, 3599 (1964).
31. I. SPÎNULESCU-CARNARU, *Teză de doctorat*, Moscova, 1964.
32. K. V. ŞALIMOVA, I. SPÎNULESCU, N. V. PIROGOVA, „Izv. Vuz-ov", ser. fiz., *1*, 136 (1966).
33. W. STECKELMACHER şi al., *Transactions of the 10th National Vacuum Symposium*, MacMillan, New York, 1963, p. 515.
34. J. A. BENNETT, T. P. FLANGAN, „J. Sci. Instr.", *37*, 143 (1960).
35. J. A. TURNER şi al., „J. Sci. Instr.", *40*, 557 (1963).
36. W. F. LEONARD, R. L. RAMEY, „J. Appl. Phys.", *35*, 2963 (1964).
37. F. Z. KEISTER, R. Y. SCAPPLE, *Transactions of the 9th National Symposium*, MacMillan, New York, 1962, p. 116.
38. G. C. RIDDLE, *Proceedings of the 4th Symposium Electron Beam Technology*, Cambridge University Press, Cambridge, Mass., 1962, p. 340.
39. G. SAUSERBREY, „Z. Phys.", *155*, 206 (1959).
40. R. BOCHMANN, „J. Sci. Instr.", *29*, 73 (1952).
41. R. A. SYKES, „Proc. IRE", *36*, 4 (1948).
42. K. H. BEHRNDT, R. W. LOVE, „Vacuum", *12*, 1 (1962).
43. P. LOSTIS, „Rev. Opt.", *38*, 1 (1959).
44. D. MCKEOWN, „Rev. Sci. Instr.", *32*, 133 (1961).
45. A. W. WARNER, C. D. STOCKBRIDGE, „J. Appl. Phys.", *34*, 437 (1963).
46. B. S. DANILIN, *Vakuumnoe nanesenie tonkih plenok*, Energhia, Moskva, 1967.
47. R. V. JONES, „J. Sci. Instr.", *38*, 37 (1961).
48. O. HAASE, „Z. Naturforsch.", *12a*, 941 (1957).
49. D. D. METZGER, *Teză de doctorat*, Institutul de Tehnologie Massachusetts, 1958.
50. G. R. GIEDD, M. H. PERKINS, „Rev. Sci. Instr.", *31*, 773 (1960).
51. C. DUFOR, B. ZEGA, „Vide", *18*, 180 (1963).
52. R. B. BROWNELL şi al., „Rev. Sci. Instr.", *35*, 1147 (1964).
53. H. SCHWARZ, „Rev. Sci. Instr.", *32*, 194 (1961).
54. J. J. ANTAL, A. H. WEBER, „Rev. Sci. Instr.", *23*, 424 (1952).
55. L. S. BIRKS, H. FRIEDMAN, „Phys. Rev.", *69*, 49 (1946).
56. H. FRIEDMAN, L. S. BIRKS, „Rev. Sci. Instr.", *17*, 99 (1946).
57. A. EISENSTEIN, „J. Appl. Phys.", *17*, 874 (1946).
58. W. H. V. DAVISON, „J. Sci. Instr.", *34*, 418 (1957).
59. M. DE CROES şi al., „Nucl. Instr. Methods", *7*, 160 (1960).
60. G. MISSIROLI, U. VALDRÉ, „Nuovo Cimento Suppl.", *22(2)*, 590 (1961).
61. S. I. ZASLAVSCHI şi al., „P. T. E.", *1*, 156 (1963).
62. D. KANTELHARDT, O. SCHOTT, „Z. Angew. Phys.", *15*, 307 (1963).
63. L. REIMER, „Z. Angew. Phys.", *9*, 34 (1957).
64. S. OHH, K. G. CARROLL, „J. Appl. Phys.", *30*, 1620 (1959).

Scanned with OKEN Scanner

65. G. C. MÖNCH, „Optik", *9*, 75 (1952).
66. M. BANNING, „J. Opt. Soc. Am.", *37*, 792 (1947).
67. G. HASS, L. HADLEY, în *American Institute of Physics Handbook*, ed. a II-a, McGraw-Hill New York, 1963, p. 6.
68. S. TOLANSKY, *Multiple Beam Interferometry of Surface and Films*, Oxford University Press, Oxford, 1948.
69. R. H. MULLER, „J. Opt. Sci. Am.", *54*(3), 419 (1964).
70. A. F. BOGENSCHUTZ și al., „Z. Angew. Phys.", *14*, 469 (1962).
71. A. ANDANT, „J. Phys. Radium", *11*, 351 (1950).
72. P. GIACOMO, P. JACQUINOT, „J. Phys. Radium", *13*, 59A (1952).
73. V. L. LINDBERG, M. J. IRLAND, „J. Opt. Soc. Am.", *45*, 328 (1955).
74. A. C. TRAUB, „J. Opt. Soc. Am.", *46*, 999 (1956).
75. W. STECKELMACHER și al., „Vacuum", *9*, 171 (1959).
76. T. SAWAKI și al., „J. Vac. Japan", *3*, 304 (1960).
77. D. L. PERRY, „Appl. Opt.", *4*, 987 (1965).
78. I. SPÎNULESCU, I. MOLDOVEANU, *(Comunicare)*, Facultatea de Fizică, Univ. București, 1973.
79. F. P. DENNISOV, „P. T. E.", *1*, 155 (1963).
80. S. TOLANSKY, *Surface Microtopography*, John Wiley & Sons, New York, 1960.
81. H. E. BENNETT, J. M. BENNETT, în *Physics of Thin Films*, (sub red. G. HASS, R. E. THUN) vol. *IV*, Academic Press, New York, 1967.
82. G. D. SCOTT și al., „J. Appl. Phys.", *21*, 843 (1960).
83. M. BORN, E. WOLF, *Principles of Optics*, ed. II, Pergamon Press, MacMillan, New York, 1964, p. 286.
84. W. K. CHU și al., „Thin Solid Films", *17*, 1 (1973).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 5

Structura straturilor subţiri

5.1. Teoria formării centrelor (germenilor) de cristalizare. Coalescenţa centrelor de creştere a straturilor subţiri.

5.1.1. *Consideraţii generale*

După cum s-a menţionat în primul capitol, straturile subţiri pot fi obţinute prin procedee mecanice, chimice, sau prin condensare din fază gazoasă. Prin procedee mecanice se pot obţine straturi relativ groase, cel mai subţiri folii, obţinute prin lamelare, rar putînd atinge grosimi mai mici de $50 \div 20\mu$. Straturi subţiri cu grosimi de ordinul micronilor sau mult mai subţiri pot fi obţinute prin procedee chimice şi mai ales prin metoda condensării din fază gazoasă.

Metoda condensării din fază gazoasă are numeroase variante şi procedee (descrise pe larg în capitolele anterioare). Întrucît această metodă este cel mai mult folosită la obţinerea straturilor subţiri, în cele ce urmează vor fi analizate principalele faze ale formării structurii stratului, condiţiile generale de apariţie a unei structuri sau a alteia, precum şi unele aspecte teoretice legate de aceste probleme [1]. În cazul condensării din fază gazoasă, creşterea stratului subţire pe suportul de condensare comportă mai multe faze care, la rîndu-le, depind de procedeul de obţinere a stratului. Este evident că mecanismele de condensare prin creştere epitaxială diferă, în anumite limite, de mecanismele de creştere în cazul obţinerii straturilor prin evaporare termică în vid sau prin pulverizare în plasmă de înaltă frecvenţă de exemplu. Cu toate acestea se pot deosebi unele legi generale în etapele de formare a stratului subţire şi în primul rînd existenţa mai multor stadii de creştere; acestea, la rîndu-le, depind foarte mult de metoda şi de condiţiile de obţinere a stratului, determinînd diferite mecanisme de creştere şi forme structurale.

Există mai multe teorii pentru explicarea proceselor de condensare şi creştere a straturilor subţiri pe suport propriu sau diferit de cel al substanţei de bază, pe suport cristalin sau amorf, prin reacţie chimică sau prin adsorbţie pur fizică. Deşi unele sau altele dintre particularităţile acestor procese sînt explicate în cadrul unora din teorii, se poate afirma totuşi că o teorie completă a condensării pe suport şi a creşterii straturilor subţiri din fază gazoasă, încă nu a fost elaborată. De altfel, acest lucru este îngreunat şi de variantele multiple de creştere a straturilor subţiri, precum şi de numărul mare de parametri care trebuie luaţi în considerare în procesul obţinerii straturilor respective.

5.1.2. *Teoria adsorbţiei (Langmuir — Frenkel)*

Procesul de formare şi creştere a straturilor subţiri poate fi cel mai bine explicat prin teoria adsorbţiei, elaborată de Frenkel [9] şi Langmuir [10] şi dezvoltată

[1] În ceea ce priveşte depunerea electrochimică a straturilor subţiri, unele consideraţii teoretice asupra formării respectivelor straturi sînt date în paragraful 2.3, precum şi în lucrările de sinteză [1 ÷ 8].

Scanned with OKEN Scanner

ulterior de mai mulți cercetători [11 ÷ 18]. După cum s-a arătat și în paragraful 1.3, conform acestei teorii, atomii incidenți care cad pe suprafața suportului se mențin pe această suprafață un timp t_s dat de

$$t_s = \tau e^{-E_d/RT} \qquad 5.1.1$$

unde E_d este energia de adsorbție (desorbție), iar τ perioada vibrațiilor moleculei (atomului) adsorbite ($\simeq 10^{-13}$ s) pe suport. În timpul t_s atomii adsorbiți migrează pe suport analog unui gaz bidimensional, după care se pot evapora sau fixa pe suport.

Gradul de adsorbție depinde de asemenea de coeficientul de acomodare α, definit prin probabilitatea ca atomul (molecula) incident pe suprafața suportului, să fie adsorbit (vezi și paragraful 1.2.1). Coeficientul de acomodare depinde de natura, de temperatura și de starea suprafeței suportului, precum și de natura și de energia E_i a atomilor (moleculelor) incidenți. Dacă E_s și T_s sînt energia și, respectiv, temperatura suportului, iar E_{st} și T_{st} energia și respectiv temperatura stratului, atunci coeficientul de acomodare se poate exprima sub forma [11, 20, 21],

$$\alpha_T = \frac{T_{st} - T_i}{T_s - T_i} = \frac{E_{st} - E_i}{E_s - E_i}. \qquad 5.1.2$$

În cazul $T_s = T_{st}$ sau $E_s = E_{st}$, atunci $\alpha \simeq 1$, ceea ce corespunde de exemplu condensării metal pe metal (v. și cap. 1).

În mișcarea lor pe suport, atomii (moleculele) adsorbiți pot întîlni alți atomi adsorbiți, formîndu-se dubleți care constituie centri (germeni) de condensare (creștere) de mare stabilitate (fig. 5.1, c). Această fază precum și precedenta (fig. 5.1, b) prezintă o mare importanță pentru formarea viitorului strat și pentru explicarea caracteristicilor acestuia. Atomul care cade pe suprafața suportului intră în interacție fizică sau fizico-chimică cu acesta, fiind supus, în primul rînd, acțiunii momentelor dipolare și cvadrupolare ale atomilor suprafeței suportului. În acest mod atomul își pierde parțial sau total energia sa cinetică, fiind adsorbit de suprafață (uneori se mai numește și *adatom*). Migrația acestui adatom are loc pînă la pierderea totală a energiei sale cinetice și intrarea în echilibru termodinamic cu suprafața suportului. În cazul întîlnirii cu alt adatom este posibilă apariția unui dublet, echilibrul termodinamic realizîndu-se mult mai rapid.

Unii autori [19] caracterizează acțiunile atomilor de la suprafața suportului asupra adatomilor prin existența unor *„centre"* (poziții) *de adsorbție* reprezentate prin dispunerea în „patrulatere" a atomilor superficiali (fig. 5.2); aceste centre existente în număr foarte mare ($\simeq 10^{19}$ m^{-2}) ar determina energia de adsorbție de la suprafața suportului, precum și existența „centrelor active" din cazul creșterilor epitaxiale [2].

Pentru formarea și creșterea stratului o mare importanță o prezintă și densitatea critică J_c a fluxului de particule incidente, care, pentru o temperatură a suportului $T_s < T_c$, este dată de relația introdusă de Frenkel [9] (v. și relația 1.3.7)

$$J_c = Ae^{-U_1/k_BT_s}, \qquad 5.1.3$$

unde U_1 este energia de legătură a adatomului cu un atom din fasciculul incident, cu care formează un dublet-centru de condensare, iar T_c temperatura critică (v. și cap. 1). Relația 5.1.3 este adevărată în ipoteza că între particulele incidente și

[2] Trebuie făcută deosebirea între aceste „centre" de adsorbție (condensare) și *centrele de creștere* (condensare), care devin *germeni de creștere*. Un germene de creștere sau de cristalizare conține de regulă mai mult de 3 ÷ 4 adatomi.

Scanned with OKEN Scanner

cele adsorbite se instalează o stare staţionară. După cum s-a arătat şi în alte lucrări [15], în modelul lui Frenkel se consideră tranziţia vapori-fază solidă, dar în cazul suprafeţelor puternic încălzite (temperaturi mari ale suportului) poate avea loc tranziţia vapori — fază amorfă — fază solidă sau tranziţia vapori — fază lichidă (amorfă) — fază solidă, acestea din urmă fiind întîlnite mai ales în cazul creşterii epitaxiale. Următorul stadiu în procesul de formare a straturilor subţiri constă în alipirea de noi adatomi la dubleţii care constituie centrii de condensare. Ca urmare a migraţiei atomilor pe suport, unii din aceştia pot să se unească cu dubleţii dînd tripleţi sau cvarteţi; atît tripleţii cît şi cvarteţii sînt mult mai stabili decît dubleţii şi constituie aşa-numiţii germeni sau „*nuclee*“ *de condensare* (creştere). Nuclearizarea sau apariţia germenilor de cristalizare presupune de fapt apariţia unor grupuri de atomi în număr mai mare de 3—4 adatomi. Apariţia „insuliţelor“ de adatomi este ilustrată în figura 5.1, *d*.

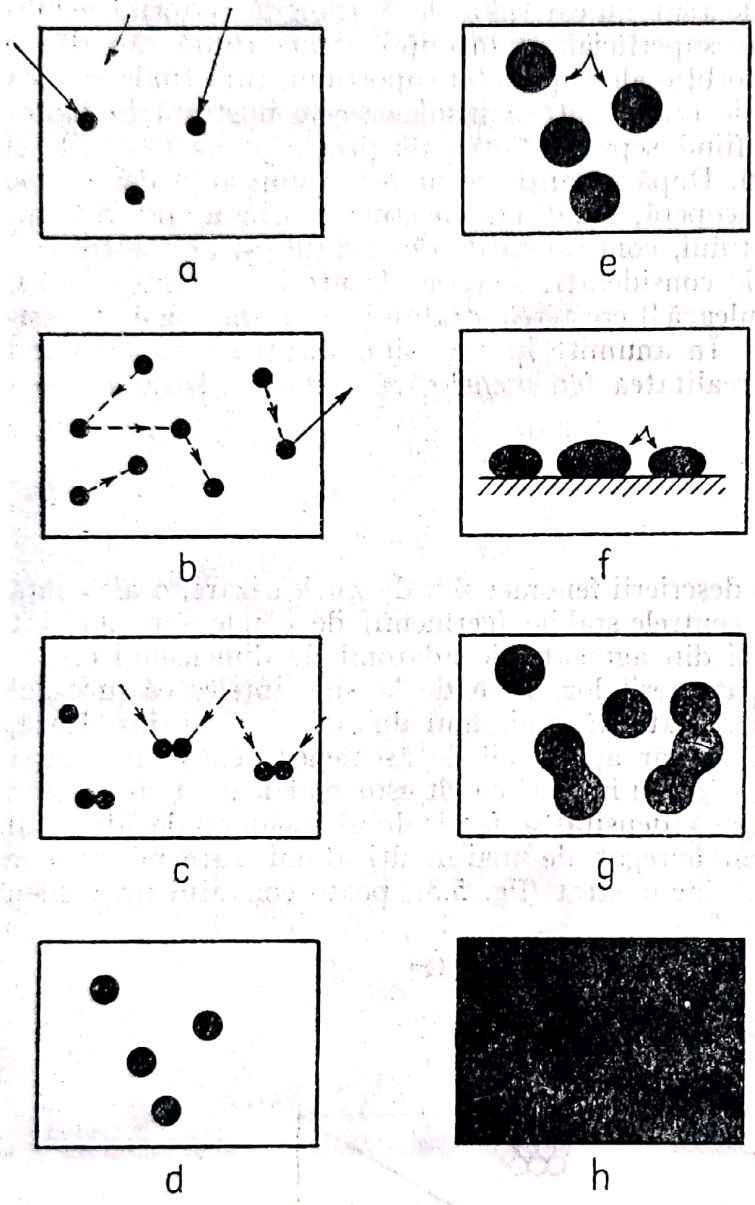


Fig. 5.1

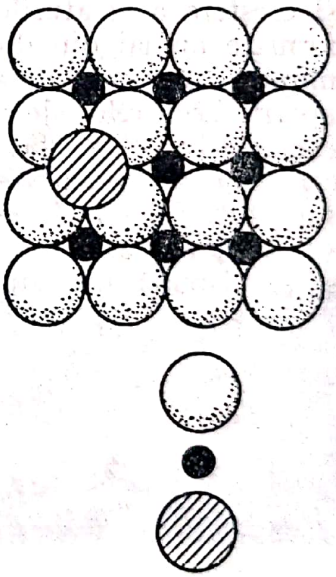


Fig. 5.2

Insulițele de adatomi continuă să crească pe seama captării altor „adatomi"; acesta este stadiul de „creștere" al stratului (fig. 5.1, a), numărul de „insule" avînd de obicei o densitate mare ($10^{13} \div 10^{16}$ m^{-2}). Stadiul creșterii „insulelor" și apariția punților de legătură între ele, fenomen cunoscut sub numele de *coalescență*, poate fi observat direct cu ajutorul microscopului electronic. După cum se vede din figura 5.1, f, insulițele de adatomi capătă o alură alungită datorită echilibrului dintre forțele de tensiune superficială a insulței — care caută să-i dea o formă sferică — și forțele de adsorbție ale suprafeței suportului, care tinde să dea stratului o formă plană. Faza de coalescență a insulelor este ilustrată în figura 5.1, g, grupuri mari de insule fiind separate între ele prin asperitățile, văile și alte neregularități ale suportului. După o cantitate mare de substanță depusă pe suport, văile și asperitățile se acoperă, rezultînd un strat continuu (fig. 5.1, h). Această imagine a creșterii stratului, confirmată de observațiile și măsurările experimentale diferă mult de unele considerații teoretice făcute în anumite lucrări, în care se imaginează (și se calculează!) creșterea stratului sub forma unei succesiuni de straturi monomoleculare. În anumite ipoteze simplificatoare aceste teorii pot fi corecte, dar nu reflectă realitatea fenomenelor care stau la baza formării și creșterii straturilor subțiri.

5.1.3. *Teoria termodinamică*

Conform altor teorii destinate descrierii fenomenului de nuclearizare, coalescență și creștere a straturilor subțiri, centrele stabile (germenii) de condensare nu sînt formate numai din doi atomi, ci din agregate de adatomi de dimensiuni critice minime, necesare stabilității și creșterii lor. Este de la sine înțeles că în cazul apariției centrelor de nuclearizare, datorită regimului dinamic care se instalează, este posibilă și desfacerea unui număr apreciabil de asemenea centre, dispariția centrelor de condensare fiind cu atît mai intensă cu cît este mai mare temperatura suportului și cu cît este mai mică densitatea fasciculului incident de atomi ai substanței evaporate. Numai un agregat de mai mulți atomi, care nu trebuie să se dispună neapărat într-un singur strat (fig. 5.3), poate constitui un nucleu

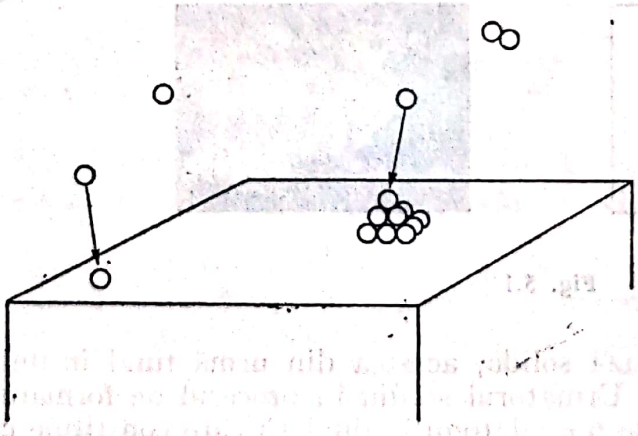
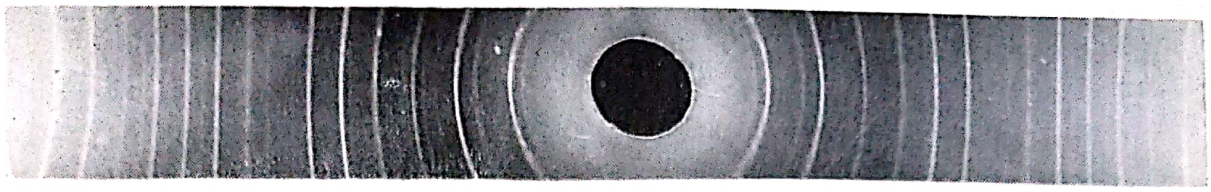


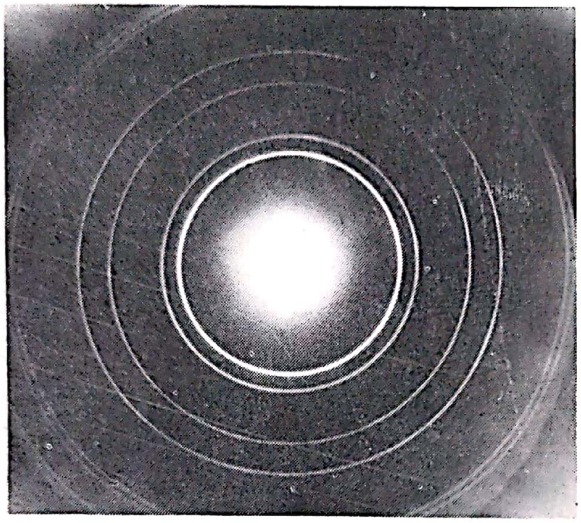
Fig. 5.3

stabil de formare a stratului. Numărul de adatomi dintr-un asemenea agregat *(cluster)* cu dimensiuni critice minime se notează de obicei prin i^*, iar numărul de adatomi dintr-un agregat oarecare (mai mare) se notează prin i [22]. Variația energiei libere G în funcție de dimensiunile agregatelor de atomi (deci de numărul i

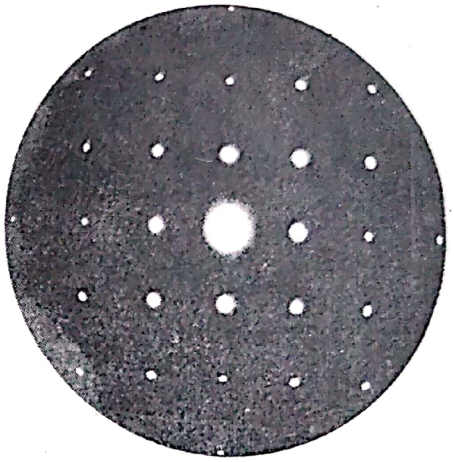
Scanned with OKEN Scanner



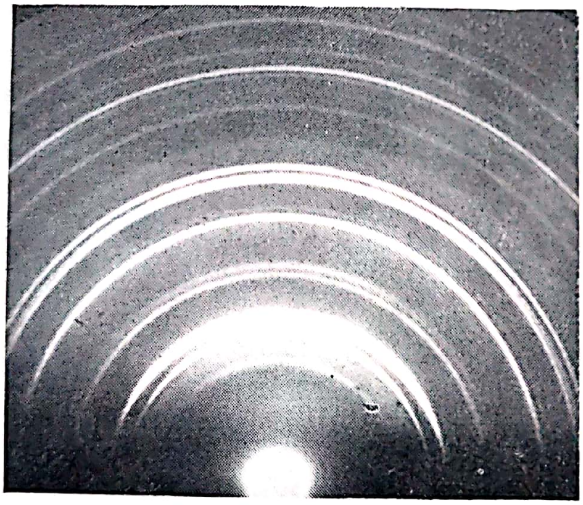
a



b



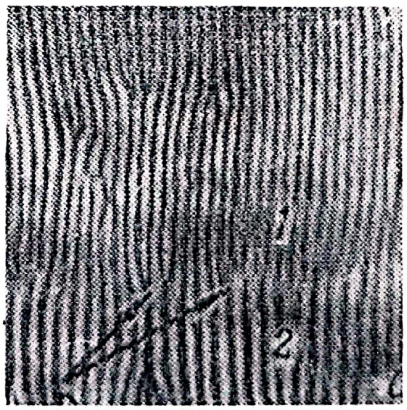
c



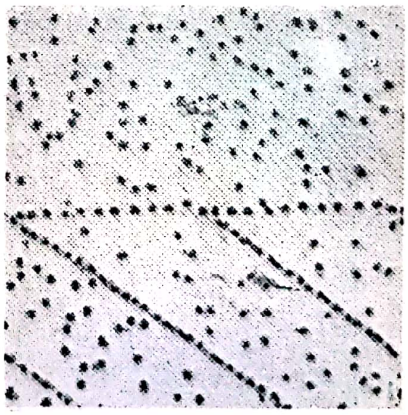
d

e

f

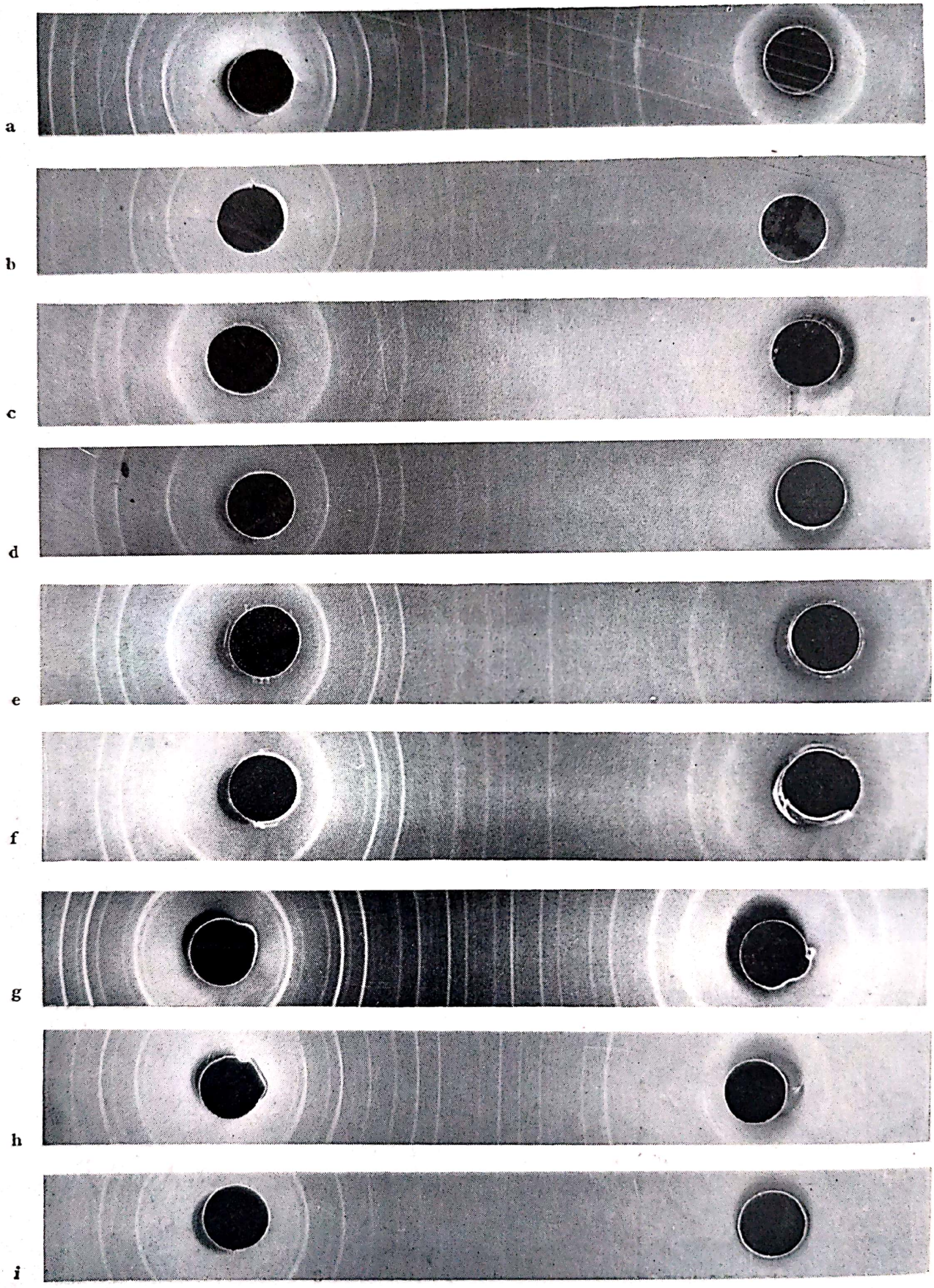


g

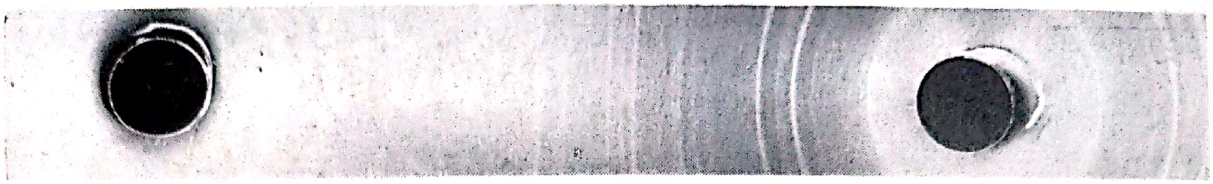


h

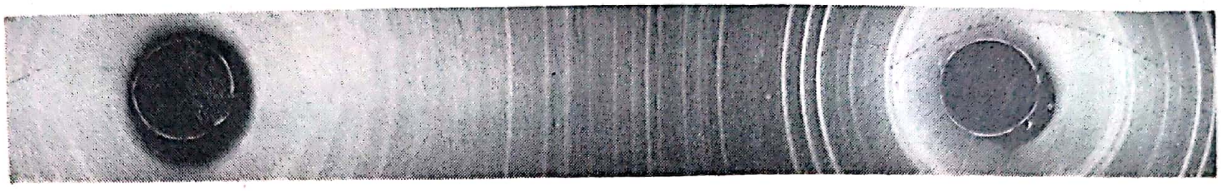
Scanned with OKEN Scanner



Scanned with OKEN Scanner

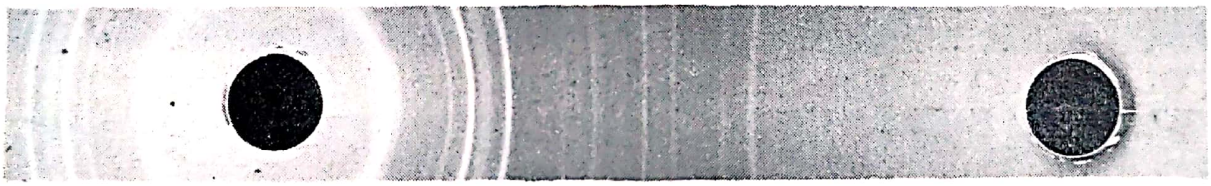


a

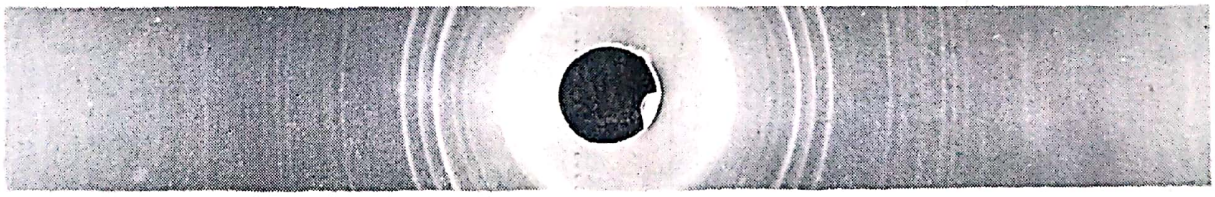


b

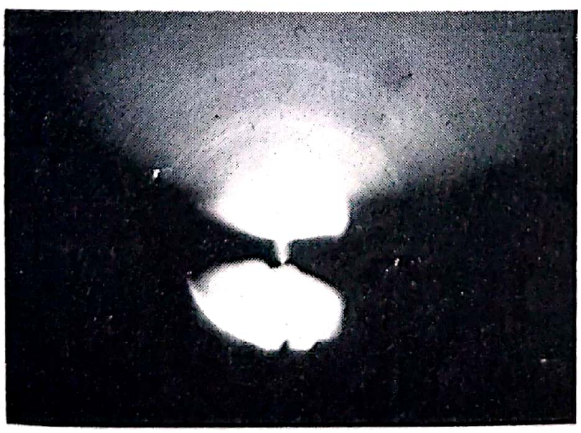
c



d



e

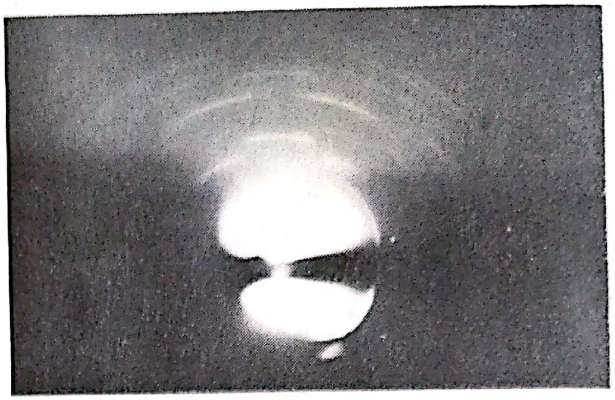


f

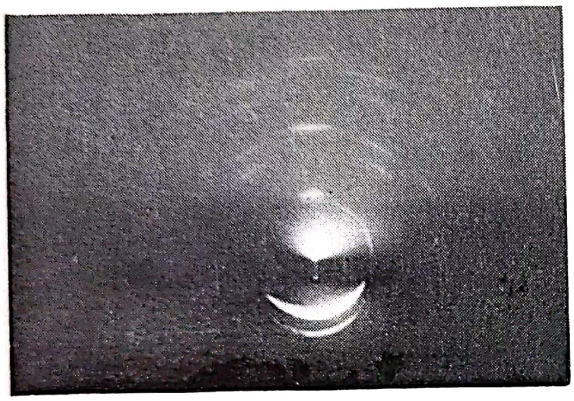
g

Scanned with OKEN Scanner

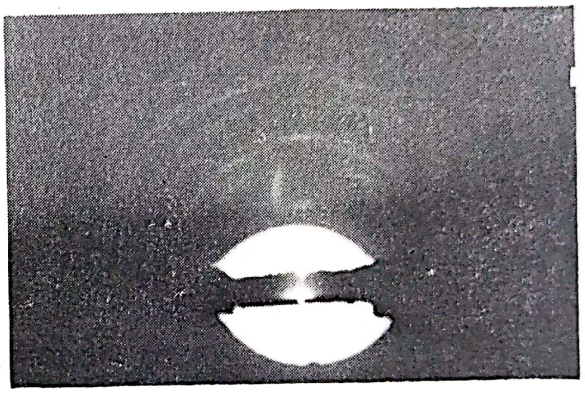
a



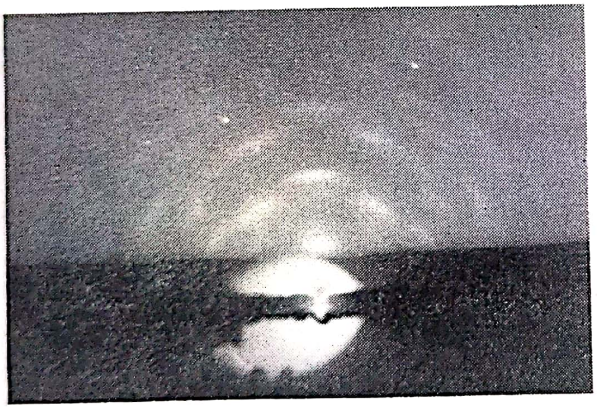
b



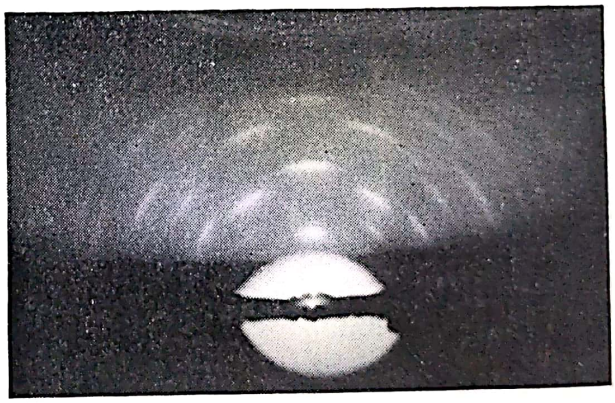
c



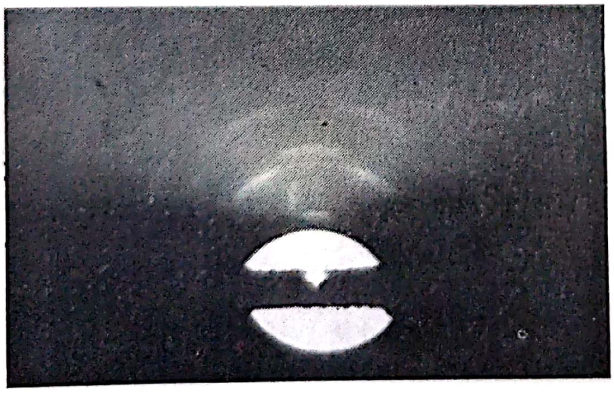
d



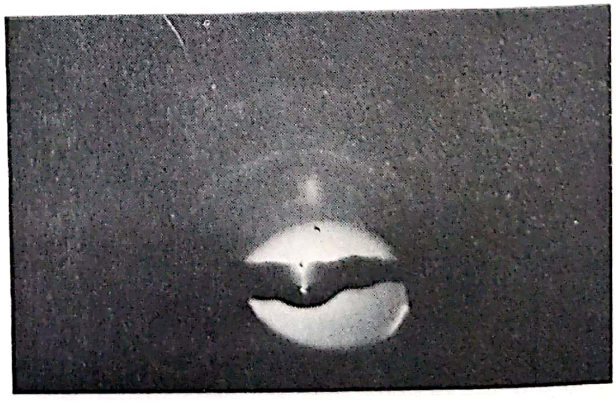
e



f



g



h

Scanned with OKEN Scanner

al atomilor din agregat) este redată în figura 5.4. Valorii critice i^* a numărului de atomi îi corespunde o rază critică r^* a clasterului. Problema care se pune în cadrul teoriei termodinamice constă în determinarea acestei *dimensiuni (raze) critice* a agregatului de atomi care constituie centrele de creștere ulterioară, precum și viteza de formare și concentrația acestor centre prin luarea în considerare a

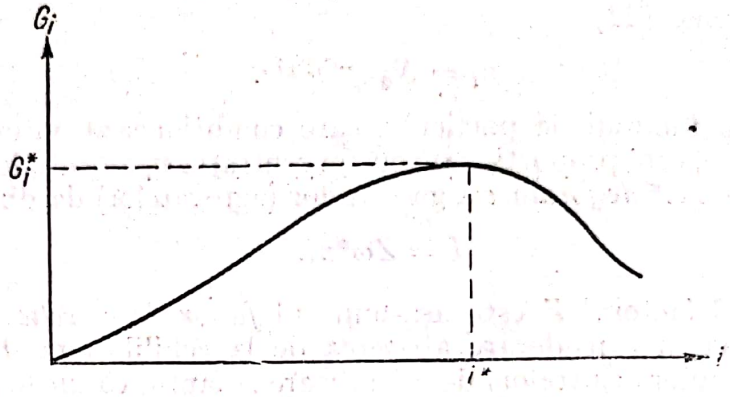


Fig. 5.4

variației lor în timp în funcție de condițiile de creștere a stratului. Acești parametri, precum și structura și orientarea centrelor de creștere, sînt strîns legați de condițiile de creștere și în special de temperatura și de natura suportului, de gradul de suprasaturare, de densitatea fasciculului de particule, de caracterul interacției strat-suport etc.

Ipotezele principale din teoria termodinamică sînt adevărate în cazul cînd dimensiunile agregatelor (critice) de adatomi sînt suficient de mari, cuprinzînd nu mai puțin de $50 \div 100$ particule. În acest caz se pot folosi noțiunile de tensiune superficială, energie liberă etc. La baza acestei teorii, dezvoltată în special de Volmer și Weber [23], Becker și Dörung [24], Holomon și Turnbull [25], Pound și al. [26] și mai recent de Hirth și Pound [27], Hirth și Moazed [22, 28] etc., stă ideea că energia liberă a agregatelor critice trebuie să aibă un minim.

Pentru considerațiile termodinamice asupra formării stratului este necesar ca între fasciculul incident și atomii adsorbiți la suprafața suportului să se stabilească o stare de echilibru, care este greu de obținut în condiții normale cînd numărul de atomi adsorbiți este mai mic decît numărul de atomi incidenți. Presupunînd totuși realizat acest echilibru (pentru densități foarte mici ale fasciculului incident), numărul N_0 de atomi singulari adsorbiți în timpul t este dat de [21, 27]

$$N_0 = J_c t_s (1 - e^{-t/t_s}), \qquad 5.1.4$$

t_s și J_c fiind definite prin relațiile 5.1.1 și 5.1.3.

La echilibru între atomii adsorbiți și centrele de adsorbție de la suprafața suportului, N_0 va fi egal cu numărul de centre de adsorbție.

Deoarece, în condiții normale $t \gg t_s$, relația 5.1.4 devine

$$N_0 = j_c t_s. \qquad 5.1.5$$

Numărul N_0 de adatomi rămîne constant pînă la începutul formării centrilor de creștere, după care atomii adsorbiți se unesc cu aceste centre, astfel încît N_0 se micșorează.

În condiții obișnuite de condensare, între atomii adsorbiți, de concentrație (de echilibru) N_0, și agregatele (centre) de creștere se stabilește echilibrul termodina-

mic. În acest caz la echilibru, concentrația centrelor de creștere, conținînd i atomi, este dată de [22, 27]

$$n_i = N_0 \, e^{-G_i/k_B T_s}. \qquad 5.1.6$$

Pentru determinarea concentrației de agregate (de nuclee de cristalizare) de dimensiuni critice trebuie să se ia în considerare valoarea critică a energiei libere, G_i^*, deci 5.1.6 devine [22]

$$n_i = N_0 \, e^{-G_i^*/k_B T_s}. \qquad 5.1.7$$

Intensitatea I a fluxului de particule, care condiționează viteza de formare a centrelor de creștere, este proporțională cu concentrația n_i a centrelor de dimensiuni critice și cu *frecvența* ω^* *de formare* a germenilor (agregatelor) de dimensiuni critice,

$$I = Z\omega^* n_i^*. \qquad 5.1.8$$

În formula 5.1.8 factorul Z este așa-numitul *factor de corecție al lui Zeldovich* [24, 28, 29] care ia în considerare abaterea de la echilibru produsă de procesul de formare a germenilor (centrelor) de cristalizare și faptul că unele agregate (centre sau germeni) de cristalizare se desfac în acest stadiu de formare a stratului. Pentru germeni în formă de cupolă sau disc, forme adoptate în majoritatea lucrărilor care tratează teoria termodinamică [22 ÷ 28], acest factor variază între 10^{-2} și 10^{-1}.

Pentru determinarea frecvenței de formare a agregatelor de dimensiuni critice este necesară introducerea expresiei pentru viteza de difuzie superficială a atomului adsorbit, după realizarea situației de echilibru,

$$v_{dif} = a_0 \nu \, e^{-E_{dif}/k_B T_s}, \qquad 5.1.9$$

fiind frecvența de oscilație a moleculei (adatomului) $\frac{1}{\tau}$ (v. 5.1.1), iar a_0 distanța dintre centrele de adsorbție.

După stabilirea echilibrului termic, timpul de existență pe suport al atomului adsorbit este legat de energia de desorbție și de temperatura suportului printr-o dependență exponențială [20]

$$\tau_s = \frac{1}{\nu'} e^{E_{des}/k_B T_s}, \qquad 5.1.10$$

în care factorul de frecvență ν' este egal cu $\approx 10^{12}$ s.

Concentrația adevărată n_1 de atomi dintr-un strat de adatomi este atunci legată de densitatea J_{inc} a fasciculului incident prin relația

$$J_{inc} = \frac{n_1}{\tau_s} = n_1 \nu' \, e^{-E_{des}/k_B T_s}. \qquad 5.1.11$$

Frecvența ω^* de formare a centrelor critice determinată de produsul dintre numărul n_1 de adatomi care se alipesc la agregat și viteza de difuzie superficială dată de relația 5.1.9, este

$$\omega^* = n_1 L \nu'_{dif}. \qquad 5.1.12$$

Lungimea L a periferiei agregatului de dimensiuni critice este egală cu $2\pi r^* \sin\theta$, unde θ este unghiul de contact în sistemul condensat-suport (fig. 5.3, b). În acest caz ω^* devine

$$\omega^* = n_1 2\pi r^* a_0 \nu \sin\theta \, e^{-E_{dif}/k_B T_s}. \qquad 5.1.13$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se înlocuiește n_1 cu expresia sa din 5.1.11, se obține pentru ω^* și, respectiv pentru I

$$\omega^* = 2\pi r^* a_0 \frac{J_{inc.}}{\nu'} \sin\theta \, e^{E_{des}/k_B T} \cdot e^{-E_{dif}/k_B T_s}, \qquad 5.1.14$$

$$I = Z 2\pi r^* a_0 J_{inc} N_0 \, e^{\frac{E_{des} - E_{dif} - G_i^*}{k_B T_s}} \qquad 5.1.15$$

(în ultima relație s-a considerat că $\nu \approx \nu'$).

Relația 5.1.13 se mai poate pune sub forma

$$\omega^* = \gamma 2\pi r^* \sin\theta \qquad 5.1.16$$

unde $\gamma = n_1 a_0 \, e^{-E_{dif}/k_B T_s}$ este viteza (frecvența) cu care un atom se leagă la agregatul critic ca urmare a procesului de difuzie. De asemenea, relația 5.1.15 se mai poate scrie sub forma

$$I = C_1 n_1 \, e^{\frac{E_{des} - E_{dif} - G_i^*}{k_B T_s}}, \qquad 5.1.17$$

C_1 fiind un coeficient care, pentru un interval îngust de valori ale temperaturii suportului, poate fi considerat constant și aproximativ egal cu $\approx 10^{17}$ dyn^{-1} · s^{-1}.

Determinarea razei critice r^* a agregatului (germenului) de creștere se poate face considerînd minimul energiei libere a agregatului. Considerînd că agregatul critic de rază r^* are formă sferică, potențialul termodinamic al respectivului agregat este determinat de suma dintre energia superficială specifică și energia de volum a condensatului [9, 22],

$$\Delta G_0 = 4\pi r^2 \sigma_{cv} + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v. \qquad 5.1.18$$

În această formulă σ_{cv} este energia liberă a suprafeței de separare dintre strat (condensat) și vapori, iar ΔG_v variația specifică (în raport cu volumul) a potențialului termodinamic (energiei libere G_v) în procesul formării condensatului la presiunea p a vaporilor suprasaturanți

$$\Delta G_v = -\frac{k_B T}{V} \ln\left(\frac{p}{p_e}\right) \qquad 5.1.19$$

p_e fiind presiunea de echilibru. Variația energiei libere ΔG_0 în funcție de raza agregatului de condensare este dată în figura 5.5 [9, 22].

Raza critică r^* se obține anulînd derivata expresiei 5.1.18 în raport cu r (condiția de maxim),

$$\frac{\partial(\Delta G_0)}{\partial r} = 8\pi r \sigma_{cv} + 4\pi r^2 \Delta G_v = 0$$

de unde rezultă

$$r^* = -\frac{2\sigma_{cv}}{\Delta G_v}; \qquad 5.1.20$$

ținînd seama de 5.1.19 se obține

$$r^* = \frac{2V}{k_B T \ln \frac{p}{p_e}} \sigma_{cv}. \qquad 5.1.20'$$

Scanned with OKEN Scanner

Conform teoriei termodinamice clasterele cu dimensiuni mai mici decît cele care rezultă din relaţia 5.1.20′ sînt instabile.

Înlocuind pe r^* în 5.1.18 se găseşte valoarea maximă a lui ΔG_0 (v. şi fig. 5.5)

$$\Delta G_0^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma_{cv}^3}{(\Delta G_v)^2} \cdot \qquad 5.1.21$$

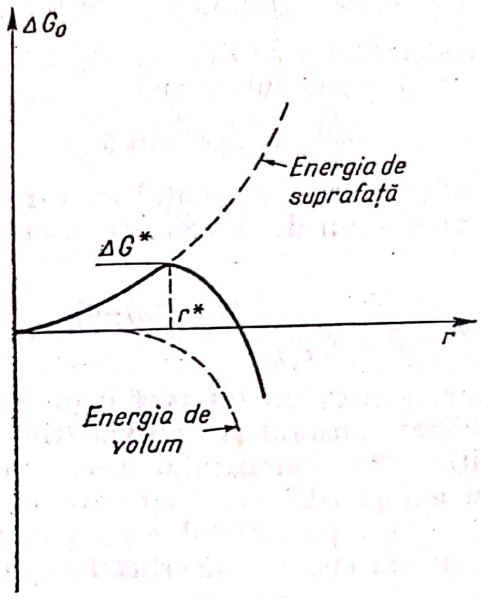


Fig. 5.5

În majoritatea cazurilor în care se consideră că agregatul de condensare are formă de cupolă (fig. 5.1, f şi fig. 5.3, b), σ_{cv} depinde de unghiul de contact θ (fig. 5.3, b) conform relaţiei [22, 30]

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sc} + \sigma_{cv} \cos \theta, \qquad 5.1.22$$

unde σ_{sv}, σ_{sc} şi σ_{cv} sînt energiile libere ale suprafeţelor de separare suport-vapori, suport-condensat şi, respectiv, condensat-vapori.

Pentru a ţine seama de unghiul θ care intervine în expresia lui σ_{sv} şi, respectiv, a lui σ_{cv} (v. 5.1.22), în relaţia 5.1.21 se introduce un factor corectiv $f(\theta)$ (vezi [22, 20]); în acest caz relaţia 5.1.21 se scrie sub forma

$$\Delta G_0^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma_{cv}}{\Delta G_v^2} f(\theta). \qquad 5.1.23$$

De aici se observă că energia de formare a agregatului critic este cu atît mai mică (tinde spre minim) cu cît este mai mic unghiul θ şi cu cît sînt mai mari ΔG_v şi presiunea p a vaporilor suprasaturanţi (v. expresia 5.1.19 pentru ΔG_v).

5.1.4. *Teoria lui Walton şi Rhodin*

Deşi teoria termodinamică a obţinut multe succese în cazul anumitor substanţe depuse în condiţii experimentale care respectau ipotezele făcute, există destule alte substanţe a căror condensare nu poate fi riguros explicată în cadrul acestei teorii. Teoria termodinamică permite determinarea formei germenilor de creştere

Scanned with OKEN Scanner

(cupolă, disc) și, de asemenea, permite calculul vitezei de formare a germenilor, al concentrației lor, al dimensiunilor critice etc.

După cum s-a arătat, însă, această teorie este adecvată pentru germeni mari sub forma unor agregate de 50 ÷ 100 atomi, pentru care să fie aplicabile ipotezele specifice termodinamicii. În majoritatea cazurilor practice și în special a metalelor, semiconductorilor etc. dimensiunile centrelor de condensare sînt cu mult mai mici, germenii de creștere fiind constituiți din 1 ÷ 10 atomi. În cazul creșterii epitaxiale este absolut necesar ca numărul adatomilor din germenii de cristalizare să fie mic pentru a se putea realiza condițiile de orientare chiar din primele stadii ale creșterii stratului; într-adevăr, după cum s-a constatat experimental, în cazul creșterii epitaxiale germenii cristalini cresc chiar din faza inițială, sub forma unor mici cristalite orientate (fig. 5.6).

O teorie a formării germenilor de creștere formați numai din cîțiva atomi a fost propusă de Walton și Rhodin, în special pentru descrierea proceselor de cristalizare epitaxială [31 ÷ 34]. Această teorie, denumită uneori și *teoria statistică* (sau *atomică*) a formării germenilor de cristalizare, deși posedă la rîndu-i unele lacune, a condus la stabilirea unor legități care au găsit o bună confirmare experimentală.

Conform teoriei statistice a lui Walton și Rhodin, la temperaturi mici ale suportului sau pentru condiții de suprasaturare, un germene de creștere poate fi constituit dintr-un singur adatom, care prin întîlnire întîmplătoare cu un alt atom, poate forma un centru stabil capabil să crească în continuare (se observă că în acest stadiu teoria conține unele din ipotezele teoriei lui Frenkel).

Ca și în cazul teoriei termodinamice, în cadrul teoriei lui Walton și Rhodin viteza de formare a centrelor de creștere este de asemenea proporțională cu produsul $n^*\gamma$ (vezi formulele 5.1.8 și 5.1.15). Dacă se notează cu E_n^* energia necesară pentru desfacerea unui centru critic format din n^* adatomi, atunci teoria lui Walton-Rhodin conduce la o expresie pentru viteza de formare a centrelor de creștere, similară celei din teoria termodinamică (v. 5.1.15)

$$I = J_{inc} a_0^2 N_0 \left(\frac{J_{inc}}{\nu N_0}\right)^{n^*} e^{[(n+1)E_{des} - E_{atf} + E_n^*]/k_B T_s}, \qquad 5.1.24$$

sau

$$I = CJ\left(\frac{J}{\nu N_0}\right)^{n^*} e^{[(n+1)E_{des} - E_{atf} + E_n^*]/k_B T_s}. \qquad 5.1.24'$$

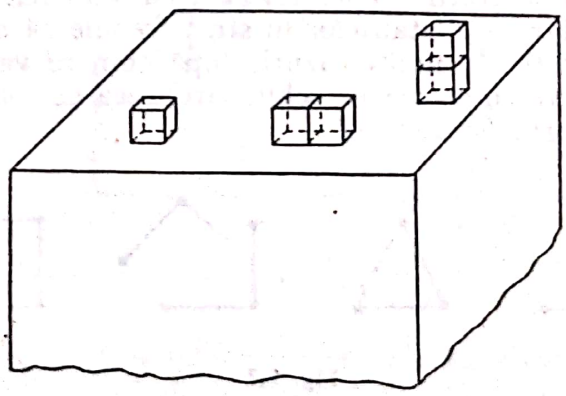


Fig. 5.6

Este evident că în cazul teoriei Walton-Rhodin n^* ia valori relativ mici.

După cum am menționat, în condițiile unei intense suprasaturări (densitate mare a fasciculului incident) centrele de condensare pot fi constituite dintr-un singur

Scanned with OKEN Scanner

adatom. În acest caz, dacă se formează un germene din doi adatomi, atunci acesta va fi foarte stabil, probabilitatea sa de a crește mai departe fiind mai mare decît probabilitatea de desfacere.

Conform formulei 5.1.24, lăsînd la o parte constanta C, viteza de formare a germenilor cu dimensiuni critice formate dintr-un singur adatom și, respectiv, din doi adatomi ($n = 1; 2$) va fi

$$I_1 = J\left(\frac{J}{\nu N_0}\right) \cdot e^{[2E_{des} - E_{dif}]/k_B T_s}, \qquad 5.1.25$$

$$I_2 = J\left(\frac{J}{\nu N_0}\right)^2 \cdot e^{[3E_{des} - E_{dif} + E_a]/k_B T_s}. \qquad 5.1.26$$

Pentru germenii formați din trei adatomi relația pentru viteza de formare este

$$I_3 = J\left(\frac{J}{\nu N_0}\right)^3 \cdot e^{[4E_{des} - E_{dif} + E_a]/k_B T_s}, \qquad 5.1.27$$

și așa mai departe.

Micșorînd gradul de suprasaturare, probabilitatea de unire a unui atom cu un al doilea este comparabilă cu probabilitatea de desfacere a perechii. În acest caz vor fi stabile configurațiile în care atomul posedă două legături. Dacă se micșorează în continuare gradul de suprasaturare, atunci încep să fie stabile numai configurațiile cu trei atomi (descrise de relația 5.1.27) din patru atomi etc. De precizat că o asemenea formă și comportare o au germenii de creștere și în cazul ridicării temperaturii suportului.

Legitățile descrise mai sus conduc și la unele concluzii referitoare la modul de orientare al germenilor și, ca urmare, al întregului strat (epitaxial). Într-adevăr, configurațiile cele mai probabile în cazul germenilor cu 2, 3 sau 4 adatomi sînt reprezentate schematic în figura 5.7 [21]. Germenii reprezentați în figura 5.7 corespund cristalelor cubice cu fețe centrate (CFC). Este foarte probabil că o configurație în triunghi, cum este cea din figura 4.7, b, va conduce la o orientare [111] pentru germeni și respectiv pentru strat, iar cele în formă de pătrat (fig. 5.5, d) vor da germenilor și, respectiv, stratului o orientare [100]. Dacă este așa, atunci, odată cu creșterea temperaturii suportului (sau cu scăderea gradului de suprasaturare), tipul de orientare a cristalitelor în strat trebuie să se schimbe de la textura [111] la textura [100]. În multe cazuri, după cum se va arăta în paragrafele următoare, s-a și observat o asemenea schimbare, ceea ce constituie unul din factorii care confirmă teoria (statistică).

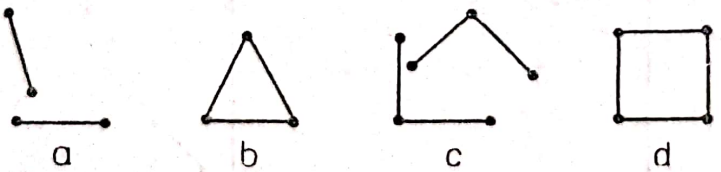


Fig. 5.7

Temperatura de trecere de la un tip de orientare la altul este dată de temperatura de tranziție de la viteza de creștere a unui tip de germene la altul. În cazul trecerii de la [111] la [100] se impune găsirea temperaturii de tranziție de la formarea germenilor cu trei adatomi la formarea germenilor din patru adatomi. Tempera-

Scanned with OKEN Scanner

turile de tranziție se găsesc egalînd între ele vitezele de formare a germenilor (v. formulele 5.1.25-5.1.27):

$$T_{1-2} = -\frac{E_{des} + E_2}{k_B \ln\left(\frac{J_1}{\nu N_0}\right)} \qquad 5.1.28$$

$$T_{2-3} = -\frac{E_{des} + E_3 - E_2}{k_B \ln\left(\frac{J}{\nu N_0}\right)} \qquad 5.1.29$$

$$T_{3-4} = -\frac{E_{des} + E_4 - E_3}{k_B \ln\left(\frac{J}{\nu N_0}\right)}. \qquad 5.1.30$$

După cum arată teoria (vezi formulele precedente), ln J depinde liniar de $\frac{1}{T_s}$ (fig. 5.8). O asemenea dependență a fost observată experimental în cazul tranzițiilor de la un tip de germene la altul (v. mai departe). În figura 5.8, dreapta 1, de exemplu, exprimă dependența pentru germeni formați din doi adatomi (formula 5.1.26), iar dreapta 2 reprezintă dependența vitezei de formare a germenilor formați din trei adatomi. Punctul a va corespunde temperaturii de tranziție care, în acest caz, va fi dat de expresia 5.1.29.

Teoria lui Walton-Rhodin a suferit unele modificări în funcție de diferite condiții experimentale de creștere (creștere chimică, influența gazului adsorbit la suprafața suportului sau a oxizilor [35] etc.).

O dezvoltare a teoriei statistice a germenilor cu doi adatomi a fost făcută mai recent de Lewis și Campbell [36, 37]. Aceștia au luat unele considerații din teoria

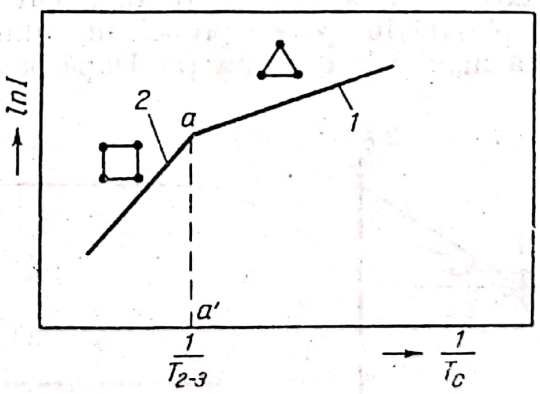


Fig. 5.8

termodinamică și le-au aplicat împreună cu cele din teoria statistică a lui Walton și Rhodin, ajungînd la rezultate în bun acord cu experiența (v. paragraful 5.3) [3].

[3] Unele aspecte ale teoriei formării centrelor de condensare în straturile compușilor binari (sau mai complecși) sînt tratate de Reiss [38] și Günter [39, 40]. Cîteva din rezultatele teoriei lui Günter în ceea ce privește formarea straturilor subțiri ale compușilor binari (folosind metoda celor trei temperaturi) au fost expuse în capitolul 1.

Scanned with OKEN Scanner

5.2. Studiul structurii straturilor subțiri prin difracția radiațiilor X

5.2.1. *Metoda Laue*

Analiza structurii straturilor subțiri prezintă o importanță deosebită pentru elucidarea mecanismelor de formare a straturilor, pentru studiul diferitelor proprietăți fizico-chimice ale acestora și pentru aplicații practice. Corelarea proprietăților structurale cu proprietățile electrice, optice, mecanice, termice etc. ale straturilor constituie cea mai fructuoasă metodă de studiu a proprietăților lor fizice. În același timp analiza structurală poate aduce interesante date asupra conținutului relativ al fazelor, compoziției probelor, precum și asupra altor proprietăți fizico-chimice ale straturilor.

Metodele de studiu ale straturilor subțiri se pot împărți în metode pentru studiul straturilor superficiale ale probelor și în metode pentru studiul structurii întregului strat (în volum) pe întreaga sa adîncime. Pentru studiul structurii straturilor subțiri se folosesc cu mult succes radiațiile X și electronice, precum și alte metode de analiză. Cu ajutorul radiațiilor X se poate studia atît starea suprafeței cît și stratul în toată profunzimea sa (analiză în volum). În acest scop se folosește fie difracția radiațiilor X pe planele cristaline, fie reflexia fluxului de radiații X pe suprafața probelor *(metoda topografică)*.

Maximele de difracție a radiațiilor X apar selectiv, numai pentru unghiurile θ care satisfac cunoscuta formulă Wulff-Bragg [38]

$$2d \sin \theta = n\lambda, \qquad 5.2.1$$

d fiind distanța dintre planele cristaline pe care are loc reflexia radiației X, iar λ lungimea de undă a radiației folosite. Obținerea unei diagrame structurale, numită de obicei *roentgenogramă*, este condiționată de satisfacerea relației 5.2.1.

În principiu, pentru analiza prin transmisie a stratului subțire poate fi folosită metoda Laue (fig. 5.9) în care se impune eliminarea suportului (desprinderea peliculei de pe suport sau dizolvarea acestuia). Metoda este indicată mai ales pentru studiul straturilor epitaxiale. Radiațiile X care au trecut prin strat vor da, pe o placă fotografică (film) plasată în spatele probei, un număr de puncte (pete) de înnegrire care reprezintă maximele de difracție. După poziția petelor punctiforme

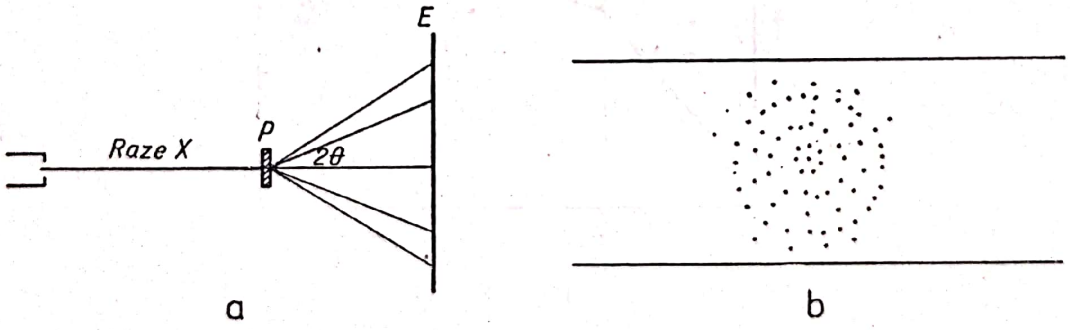


Fig. 5.9

de înnegrire de pe placă se pot determina forma și dimensiunile celulei elementare. Simetria rețelei se poate constata ușor din simetria *lauegramei* respective.

Întrucît metoda Laue utilizează radiația X nemonocromatică, diagrama structurală va fi destul de complicată; de aceea această metodă se folosește extrem de rar. Ea este folosită totuși pentru aflarea rapidă a simetriei și în special pentru

Scanned with OKEN Scanner

determinarea orientării cristalelor. Pentru analiza structurală a cristalelor, cel mai des folosită actualmente este *metoda cristalului rotitor*, unde se folosește radiația X monocromatică. Prin această metodă, numită și *metoda Bragg*, radiația X (monocromatică) este colimată prin fante de plumb și cade asupra unei porțiuni mici de strat (fără suport) sau de monocristal fixat pe un dispozitiv goniometric. Prin rotirea goniometrului se asigură unghiurile θ necesare realizării interferențelor pozitive, iar dacă se cunoaște lungimea de undă λ a radiației folosite, din relația Wulff-Bragg se pot afla distanțele d dintre planele cristalografice

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}. \qquad 5.2.2$$

Dezavantajul acestei metode constă în inaplicabilitatea ei la cristale foarte mici și la substanțe policristaline.

Spectroscopia radiațiilor X este și ea folosită în analiza straturilor subțiri (v. de exemplu [39 ÷ 42]); de asemenea, și *metoda microsondei electronice.*

5.2.2. *Metoda Debye-Scherrer*

Această metodă, numită și *metoda pulberilor*, se aplică în cazul substanțelor policristaline, precum și în cazul monocristalelor extrem de mici. În ultimul caz monocristalele sînt transformate în pulbere foarte fină prin fărîmițarea lor într-un mojar adecvat.

În cazul analizei structurii straturilor subțiri prin metoda pulberilor se aplică o tehnică specială [4]. Astfel stratul subțire (care are o grosime de ordinul micronilor) este răzuit, de pe suportul lui, cu ajutorul unei lame sau a unui bisturiu. Praful obținut — de obicei foarte puțin — este depus pe un fir foarte fin de sticlă (amorfă) uns cu unsoare de vid sau cu un alt liant care nu dă linii de difracție sub acțiunea radiației X. În același mod este pregătită proba și în cazul pulberilor obținute din agregate policristaline sau a monocristalelor special mojarate. Acest procedeu prezintă avantajul obținerii unor roentgenograme cu linii de difracție fine spre deosebire de cazul cînd se folosesc mici cilindri umpluți cu substanța de cercetat, care dau linii de difracție groase sau dublate.

Principiul metodei Debye-Scherrer are la bază tot cunoscuta formulă Wulff-Bragg (v. 5.2.1). În masa de grăunțe cristaline (cristalite), răspîndite haotic în proba de analizat, se va găsi totdeauna un număr oarecare de cristale dispuse, față de direcția de incidență a razelor X, sub un unghi care satisface această relație. După ce au fost împrăștiate de proba policristalină sub anumite unghiuri θ care satisfac legea Wulff-Bragg, radiațiile X vor da pe un ecran (placă fotografică) inele de difracție (fig. 5.10). După cum se vede din figura 5.10, în acest caz unghiurile de incidență sînt determinate cu ajutorul formulei

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{r}{D}, \qquad 5.2.3$$

r fiind raza inelului de difracție considerat, iar D distanța de la probă la placa (film) fotografică. Folosind formula 5.2.1 se pot găsi distanțele d dintre planele cristaline, precum și alți parametri de rețea.

[4] V. de exemplu [43].

Cel mai răspîndit procedeu utilizat în metoda Debye-Scherrer este cel al camerei circulare, cu un diametru standard (57, 33; 114, 66 mm etc.), care conține proba în centru; reflexiile radiației X pe planele cristaline ale probei sînt înregistrate pe un film circular dispus pe pereții interiori ai camerei. În planșa V, a, este redată o asemenea diagramă structurală, numită adesea *debyegramă*. Pe figură se observă

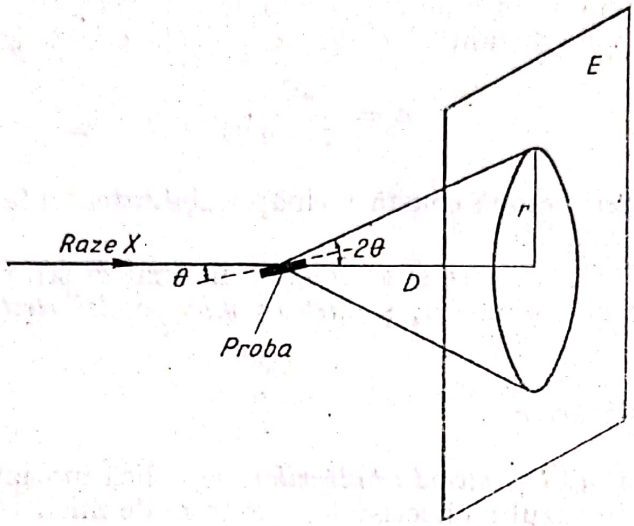


Fig. 5.10

ușor segmentele de cerc dispuse perechi și simetric față de centru, la distanțe $2l$ unul de altul. Apar cîte două segmente pentru fiecare con de difracție, deoarece acest con intersectează filmul și deci radiațiile X, împrăștiate în unghiul solid respectiv, impresionează de două ori filmul fotografic dispus circular în camera de difracție (fig. 5.11).

Deși tehnica fotografică este încă foarte mult folosită, cea mai comodă este însă înregistrarea maximelor de difracție a radiațiilor X (și de electroni, în cazul *difractometrelor de electroni*) cu ajutorul unor înregistratoare cu peniță, care redau automat curbele de înnegrire, lărgimea și intensitatea acestor maxime. În figura 5.12

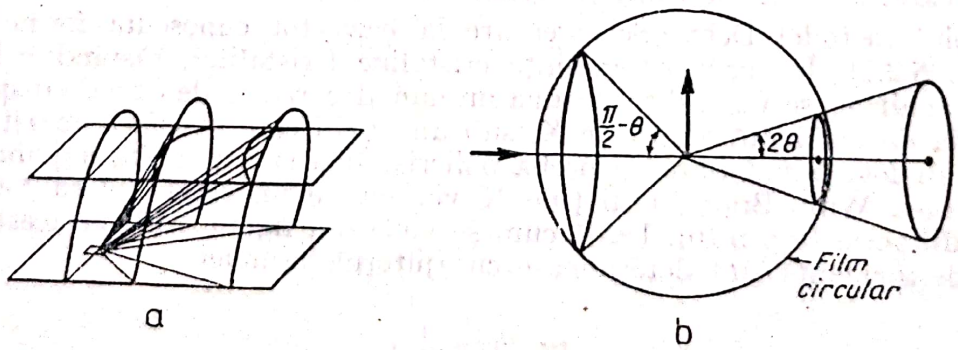


Fig. 5.11

este redată o *diagramă structurală* înregistrată cu ajutorul unui echipament adecvat. În ultimii ani analiza structurală prin difracție de radiații X este „asistată" de calculator cu rezultate remarcabile.

Liniile de difracție pe roentgenogramele policristalelor se obțin clare, subțiri și continue cînd dimensiunile liniare L ale cristalelor sînt cuprinse între 10^{-3} și

Scanned with OKEN Scanner

10^{-5} cm. Pentru probe (straturi subțiri) care conțin cristalite mult mai mici ($10^{-5} \div 10^{-6}$ cm) apar linii lărgite datorită așa-numitului fenomen de lărgire datorită difracției [47, 48]. Dacă cristalitele conținute în strat sînt mult mai mari decît 10^{-3} cm, atunci liniile de pe roentgenogramă se modifică și apar constituite din puncte separate.

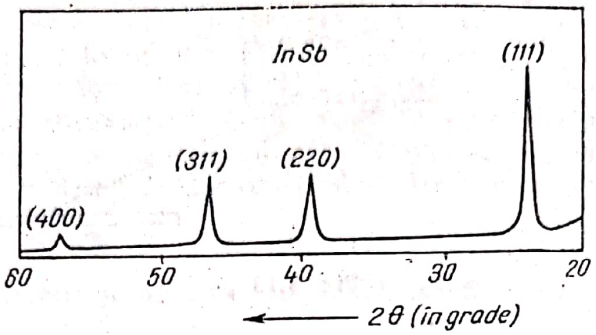


Fig. 5.12

Dimensiunile liniare ale cristalitelor pot fi calculate cu ajutorul formulei [48]

$$L_{hkl} = \frac{0{,}94\ \lambda}{\beta_{0,5} \cos \theta} R, \qquad 5.2.4$$

unde λ este lungimea de undă a radiației X, θ unghiul Wulff-Bragg al fasciculului incident, R distanța dintre probă și filmul fotografic, iar $\beta_{0,5}$ lărgimea liniei de difracție măsurată la jumătatea înălțimii curbei fotometrice a maximului de difracție considerat (corespunzător unghiului θ luat în formulă). L_{hkl} este distanța dintre planele cristalografice caracterizate prin aceiași indici h, k, l. Dacă d_{hkl} este distanța dintre planele cristaline, atunci

$$L_{hkl} = m d_{hkl}, \qquad 5.2.5$$

m fiind un număr între [48].

Trebuie să se ia însă în considerare faptul că fasciculul incident are o anumită lărgime, iar proba de studiat o grosime finită, ceea ce conduce la apariția unei așa-numite *„lărgimi instrumentale"* a liniei de difracție. Atunci lărgimea reală a liniei de difracție poate fi calculată cu ajutorul formulei [47, 48]

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}, \qquad 5.2.6$$

unde B este lărgimea totală a liniei, b lărgimea instrumentală, iar β lărgimea adevărată a liniei.

Majoritatea metalelor, semiconductorilor, precum și unele materiale dielectrice se cristalizează în sisteme cristalografice cu simetrie înaltă, adică în sistemele cubic, hexagonal, sau tetragonal (mai rar în sisteme de simetrie mai joasă). Acest fapt facilitează studiul cristalografic al acestor materiale, identificarea diagramelor structurale făcîndu-se rapid, precis și comod. Ca atare, metodele de analiză structurală prin difracție de radiații X, de electroni, sau de neutroni s-au extins și la straturi subțiri, fiind folosite pe scară largă în studierea acestor straturi. Formulele de calcul al parametrilor de rețea și al altor caracteristici structurale, comportînd în unele cazuri mici particularități, sînt aceleași ca la materialul masiv [44, 47].

Scanned with OKEN Scanner

5.2.3. *Metoda topografică*

Această metodă, numită și *metoda microscopiei cu radiații X* este utilizată pentru observarea imperfecțiunilor formate la suprafața probei. Procedeul a fost descris și utilizat mai întîi de Berg [49] și Barret [50], după care s-a extins foarte mult, fiind curent folosit în studiul monocristalelor, straturilor subțiri (epitaxiale) etc.

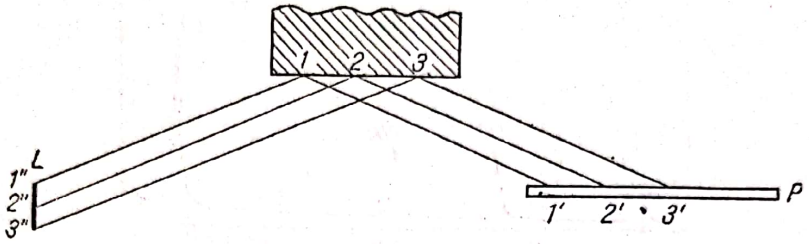


Fig. 5.13

Berg [49], studiind reflexia unui fascicul foarte larg, de radiații X monocromatice, pe suprafața unui cristal de NaCl, a descoperit pe diagrama structurală domenii și benzi albe și întunecate care redau topografia defectelor suprafeței, în special imaginea dislocațiilor, microcrăpăturilor, macrodefectelor etc. Apariția acestor domenii și benzi se datorește faptului că în regiunile cu defecte rețeaua cristalină este deformată, rotită, sau distrusă, deci în acele regiuni condițiile de reflexie a radiației X nu sînt satisfăcute (fig. 5.13, a, b).

În experiențele sale Barret a extins această metodă la cercetarea probelor policristaline. El îndrepta un fascicul de radiații X sub un unghi foarte mic spre suprafața plană a probei, iar imaginea topografică era obținută pe o placă foto plasată aproape paralel cu această suprafață (fig. 5.14). Figurile obținute erau mult mărite pe cale fotografică, putîndu-se astfel observa ușor dispunerea cristalitelor, forma și dimensiunile lor, starea cristalină, orientarea etc.

Metoda topografică a fost perfecționată mult de Guinier și Tennevine [51], Schultz [52], Rovinski și col. [53] etc. O variantă foarte interesantă a metodei topografice,

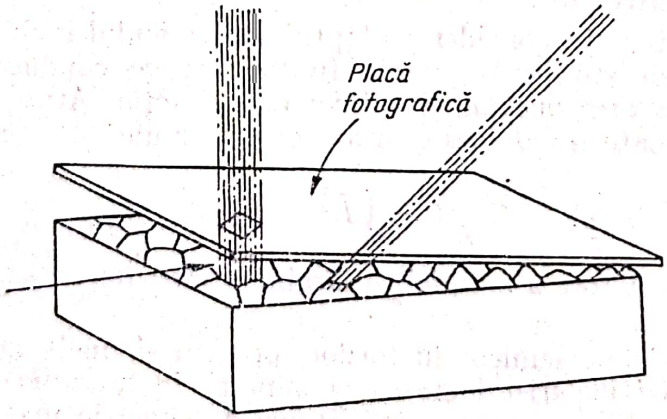


Fig. 5.14

care permite chiar și observarea unei dislocații singulare, a fost elaborată de Lang 54 ÷ 56; evident, această metodă poate fi folosită cu succes în cazul cristalelor perfecte cum sînt cele de siliciu sau germaniu la care densitatea de dislocații nu este prea mare ($\sim 10^2 \div 10^4$ cm^{-2}). Trebuie precizat că în *metoda Lang* se folo-

Scanned with OKEN Scanner

seşte difracţia prin transmisie a radiaţiei X, utilizîndu-se în acest scop plăcuţe (sau straturi) subţiri din materialul cercetat. În acest caz, dacă stratul este depus pe suport trebuie ca acesta din urmă să fie foarte subţire; desigur, defectele suportului vor fi şi ele observate.

Metoda topografică este superioară altor tehnici de analiză structurală cu radiaţii X, întrucît ea relevă imperfecţiunile pe o arie largă a suprafeţei studiate. Rezoluţia metodei este de cca 100 Å. Această metodă a fost folosită cu succes de Holloway şi col. pentru analiza defectelor în straturile subţiri epitaxiale de GaAs pe Ge [57, 58], iar Schwuttke a folosit varianta Lang pentru studiul suprafeţei straturilor epitaxiale de Si pe Si, dislocaţiile de la interfaţa suport-strat etc. [59]. În ultimul timp metoda topografică se utilizează pentru studiul topografiei diferitelor joncţiuni *p-n* destinate construcţiei dispozitivelor electronice.

5.3. Difracţie de electroni şi microscopie electronică

Difracţia de electroni sau *electronografia* reprezintă actualmente cea mai utilizată şi mai fructuoasă tehnică de studiu a straturilor subţiri ale diferitelor materiale [5]. Metoda prezintă unele avantaje incontestabile faţă de analiza prin difracţie de radiaţii X, unele din acestea fiind menţionate mai jos.

a) Posibilitatea obţinerii diagramelor de difracţie de la straturi foarte subţiri de ordinul a $10^{-6} \div 10^{-7}$ cm. Este evident că în cazul analizei prin difracţie de radiaţii X sînt necesare straturi mult mai groase ($\sim 1{,}0\,\mu$) pentru ca să aibă un număr suficient de cristalite cu care aceste radiaţii să poată interacţiona.

b) Cînd stratul conţine cristalite mici ($L \approx 10^{-5} \div 10^{-6}$ cm), analiza roentgenografică prin metoda Debye-Scherrer nu dă rezultate satisfăcătoare. În unele cazuri, datorită slabei puteri de rezoluţie a radiaţiei X, imaginile de difracţie se formează neclar, cu inele de difracţie largi, estompate, sau nu se formează deloc. În acest caz (cristalite mici, cu $L \approx 20 \div 200$ Å) prin analiză electronografică se obţin diagrame structurale suficient de clare, fapt care permite identificarea şi calculul acestor *electronograme*.

c) Spre deosebire de analiza roentgenografică unde slaba intensitate a radiaţiei X impune durate mari de expunere (zeci de minute sau chiar ore), în *electronografie* durata de expunere a plăcii (sau filmului) fotografice este foarte mică, în unele cazuri fiind de ordinul secundelor sau chiar fracţiunilor de secundă. Acest fapt se datorează imaginii mult mai intense din cazul electronografiei.

d) Difracţia de electroni permite studiul diferitelor faze de creştere a stratului subţire, apariţia oxizilor la suprafaţa probelor, transformarea fazei amorfe în fază cristalină etc.

Principiile difracţiei electronilor (şi neutronilor) sînt în general aceleaşi ca şi pentru difracţia radiaţiilor X. Difracţia electronilor în policristale, de exemplu, va conduce la diagrame structurale similare celor obţinute prin metoda Debye-Scherrer. Într-adevăr, dacă se consideră reflexia pe planul cristalin (100), atunci în proba policristalină (strat subţire) se vor găsi destule microcristale care să fie situate cu planele lor (100) în calea fasciculului electronic; ca şi în cazul metodei Debye-Scherrer, fasciculul de electroni împrăştiat sub diferite unghiuri care satisfac relaţia Wulff-Bragg, va da pe un ecran (placă fotografică) inele de difracţie.

[5] Descrierea aparaturii folosite în electronografie, precum şi principiile fizice ale difracţiei de electroni se găsesc în lucrările de sinteză [60, 61].

Scanned with OKEN Scanner

Pentru difracția electronilor însă, relația Wulff-Bragg nu este aceeași ca pentru radiațiile X, ci comportă unele modificări.

În cele ce urmează va fi dedusă succint *formula Wulff-Bragg modificată*, aplicabilă în cazul difracției electronilor.

Conform ipotezei lui de Broglie, electronului i se poate asocia o undă caracterizată prin lungimea de undă λ, care depinde de tensiunea V de accelerare conform formulei [60 ÷ 62]:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}}. \qquad 5.3.1$$

Dacă se exprimă V în volți, se găsește λ în Å, conform relației

$$\lambda = \frac{12{,}236}{\sqrt{V}}\ [\text{Å}]. \qquad 5.3.2$$

Pentru deducerea formulei Wulff-Bragg modificate, aplicabilă difracției electronilor, trebuie să se aibă în vedere faptul că fasciculul de electroni suferă o refracție la trecerea sa din vid în substanța cristalină. Dacă indicele de refracție al cristalului este n, atunci

$$n = \frac{\lambda}{\lambda'}, \qquad 5.3.3$$

unde λ' este lungimea de undă a radiației electronice prin cristal. Dacă Φ este un potențial care exprimă acțiunea cîmpului rețelei cristaline asupra mișcării electronilor, atunci în relația 5.3.1 în loc de V se va lua suma $V + \Phi$ și lungimea de undă λ' va fi dată de relația

$$\lambda' = \frac{h}{\sqrt{2me(V + \Phi)}}. \qquad 5.3.4$$

Pentru mediile cristaline, considerații bazate pe experiențe și date teoretice au condus la concluzia că n are valori mai mari decît unitatea. Spre a nu confunda pe n cu ordinul maximului de interferență, în cele ce urmează indicele de refracție va fi notat prin χ.

Maximele de interferență apar ca rezultat al difracției superficiale *(difracție pe rețea bidimensională)*, cît și al difracției spațiale *(difracție pe rețea tridimensională)* date de interferența electronilor împrăștiați pe fața exterioară și pe planele cristaline interioare paralele cu planul feței exterioare.

În cazul difracției pe o rețea plană undele electronice împrăștiate de șirurile atomice vecine vor interfera între ele dînd maxime de difracție, dacă diferența lor de drum este egală cu un număr întreg de lungimi de undă, adică

$$\Delta = n\lambda. \qquad 5.3.5$$

Din figura 5.15 se vede că $\Delta = a \sin \theta$, deci

$$a \sin \theta = n\lambda. \qquad 5.3.6$$

Aceasta este formula pentru difracția electronilor pe suprafața probelor. În formulă se ține seama că λ depinde de tensiunea de accelerare a electronilor.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul difracției electronilor pe o rețea tridimensională, simpla aplicare a formulei $2d \sin \theta = n\lambda$ (din cazul analizei roentgen) nu a fost încununată de succes. Maximele experimentale aveau pozițiile puțin diferite de cele indicate de respectiva formulă. Pentru înlăturarea acestei neconcordanțe a fost suficientă luarea în considerare a refracției undelor electronice în mediile cristaline.

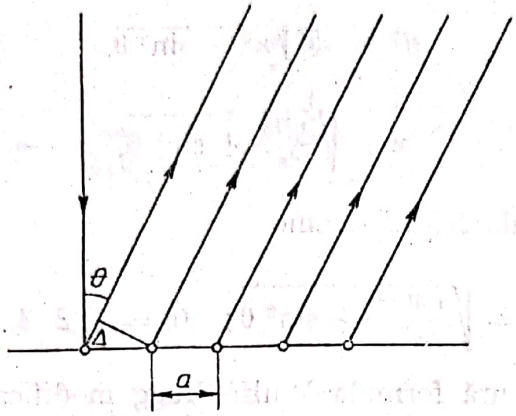


Fig. 5.15

Întrucît în cristal lungimea de undă λ' este mai mică decît în aer, maximele de interferență datorită reflexiei pe planele interne ale cristalului (fig. 5.16), vor fi date de relația

$$\Delta = n\lambda', \qquad 5.3.7$$

Δ fiind diferența de drum dintre undele împrăștiate pe două plane consecutive.

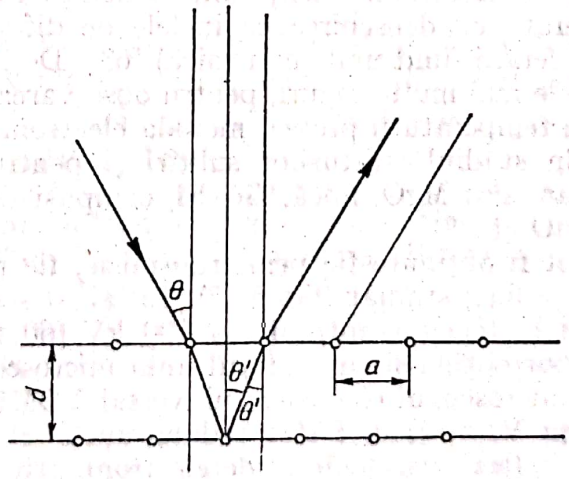


Fig. 5.16

Din figura 5.16 se vede că $\Delta = 2d \cos \theta'$, deci

$$2d \cos \theta' = n\lambda' \qquad 5.3.8$$

sau

$$2d\sqrt{1 - \sin^2 \theta'} = n\lambda'. \qquad 5.3.9$$

Între sin θ și sin θ' există relația cunoscută $\varkappa = \frac{\sin\theta}{\sin\theta'}$; ținînd seama și de faptul că $\lambda'\varkappa = \lambda$ și făcînd unele transformări simple rezultă

$$n\lambda'\varkappa = n\lambda = 2d\varkappa\sqrt{1 - \frac{\sin^2\theta}{\varkappa^2}}, \qquad 5.3.10$$

sau

$$n\lambda = 2d\sqrt{\varkappa^2 - \sin^2\theta}, \qquad 5.3.11$$

de unde

$$\varkappa = \sqrt{\frac{n^2\lambda^2}{4d^2} + \sin^2\theta}. \qquad 5.3.12$$

Cum $\lambda = \frac{12{,}25}{\sqrt{V}}$, formula 5.3.12 devine

$$\varkappa = \sqrt{\frac{150\,n^2}{4d^2V} + \sin^2\theta}; \quad (n = 1, 2, 3\ldots). \qquad 5.3.13$$

Relația 5.3.13 reprezintă formula Wulff-Bragg modificată care este bine verificată în practică, pentru un interval mare de valori ale lui V (deci și ale lungimilor de undă λ).

Electronogramele pot fi obținute fie prin difracția electronilor accelerați ($U > >1\,000$ V), fie prin difracția electronilor lenți ($U = 5 \div 500$ V). Difracția electronilor lenți este foarte sensibilă la structura și dispunerea atomilor la suprafața studiată. Din această cauză se impune o foarte bună curățenie a suprafeței probei, precum și folosirea unui vid înalt ($10^{-6} \div 10^{-10}$ torr) pentru a nu contamina respectiva suprafață [62]. În camera de difracție a electronografului cu electroni lenți este necesară o presiune scăzută, și pentru ca electronii de energie mică (tensiune de accelerare redusă) să nu fie absorbiți în spațiul catod-probă-ecran.

Imaginile de difracție a electronilor lenți sînt identice cu cele din cazul difracției electronilor accelerați, cu deosebirea că inelele de difracție au diametre mai mari (tensiunea de accelerare fiind mult mai mică) [63]. Deși reclamă un vid de cel puțin 10^{-6} torr și, în cele mai multe cazuri, pentru observarea imaginii de difracție este necesară ridicarea temperaturii probei, metoda electronilor lenți a fost și este foarte mult folosită în studiul straturilor subțiri și pentru studiul suprafețelor diferitelor materiale cum sînt MgO, mică, Ge, Si, compuși semiconductori de tipul $A^{III}B^{V}$, Au, Ag, W, NiO etc. [6]

Electronogramele pot fi obținute fie prin transmisie, fie prin reflexie pe suprafața stratului subțire (probei) studiat (fig. 5.17). În acest scop se folosesc de obicei electroni accelerați la tensiuni între 10 și 100 kV [60, 61, 67]. Ambele tipuri de electronograme se pot obține și cu ajutorul unui microscop electronic adecvat, cum este de exemplu microscopul electronic universal УЭМВ-100 К de construcție sovietică. În planșa V, b, c, d, f sînt redate unele electronograme obținute prin transmisia și prin reflexia fasciculului de electroni, atît pentru substanțe policristaline cu cristalite neorientate (planșa V, b, d) cît și pentru straturi în care cristalitele posedă o bună orientare în raport cu direcția fasciculului de electroni (planșa V, c, f).

Uneori, la analiza unor substanțe cu grad mare de monocristalite, pe electronograme pot apare așa-numitele *linii Kikuchi*, datorită reflexiei multiple a fasciculului de electroni pe diferite plane paralele ale monocristalului, urmată de interferența

[6] Detalii suplimentare asupra acestei tehnici și a rezultatelor ei pot fi găsite în lucrările [64, 65].

fasciculelor reflectate cu cel incident [86]. Simetria și finețea liniilor Kikuchi pot fi folosite pentru determinarea caracteristicilor rețelei cristaline, orientarea probei, perfecțiunea stratului etc.; aceste linii apar cînd condițiile de difracție sînt riguros satisfăcute, iar apariția lor implică perfecțiunea cristalitelor și paralelismul planelor

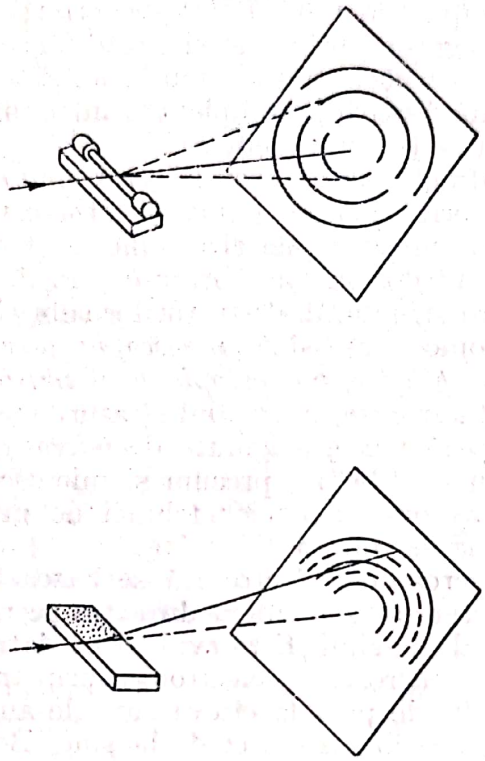


Fig. 5.17

cristaline [60]. În planșa V, e se dă o electronogramă în care sînt puse în evidență liniile Kikuchi precum și unele pseudolinii Kikuchi pentru o probă de Al.

Pentru analiza prin transmisie se impune ca grosimea stratului să nu fie mai mare de 500 ÷ 1500 Å, întrucît fasciculul de electroni este puternic absorbit de strat. Pentru straturi mai groase sau care nu pot fi desprinse de suport se folosește metoda reflexiei, cu ajutorul căreia se pot obține electronograme de la majoritatea substanțelor solide. În cazul substanțelor dielectrice se iau măsuri speciale pentru înlăturarea sarcinii electronice spațiale care se formează în jurul probei. În acest scop pe spatele suportului și pe marginile stratului subțire se depune un strat de argint sau zinc coloidal, care face ca sarcina electronică să se scurgă la masă [43, 66].

Trebuie să se țină seama că și în cazul analizei prin reflexia fasciculului de electroni pe suprafața probei, acesta pătrunde în strat pînă la adîncimi cuprinse între 10 și 200 ÷ 300 Å. Imaginile de difracție „prin reflexie" apar și atunci cînd fasciculul trece prin cristalitele dispuse în asperitățile de la suprafața probei (fig. 5.17, c). În unele cazuri suprafața probei este special corodată pentru a se obține neuniformități care dau imagini de difracție foarte bune. Pe de altă parte, pentru straturi subțiri mai groase de $10^{-5} \div 10^{-4}$ cm, prin difracție de electroni (reflexie) nu pot fi obținute informații certe asupra structurii cristalitelor situate în straturile inferioare (din apropierea suportului) ale probei cercetate. În afară de aceasta, în cazul cînd în proba respectivă se află cristalite de diferite dimensiuni,

Scanned with OKEN Scanner

metoda electronografică dă informații numai asupra cristalitelor mici ale căror dimensiuni liniare sînt de ordinul a $10^{-5} \div 10^{-6}$ cm, cristalite care, în unele cazuri, pot constitui doar o parte neînsemnată a probei cercetate. De aceea, în aceste cazuri, precum și în cazul straturilor subțiri de grosime mai mare de 10^{-4} cm se recomandă folosirea în paralel atît a metodelor electronografice, cît și a metodelor roentgenografice (de exemplu, metoda Debye-Scherrer).

Pentru analiza electronografică prin reflexie, este foarte important ca la suprafața probelor să nu existe corpuri străine, murdărie, grăsimi, oxizi etc., fapt care ar duce la estomparea sau dispariția completă a imaginii de difracție, iar uneori la apariția de inele de difracție suplimentare.

Pe lîngă metodele de difracție de electroni, *microscopia electronică* dă informațiile cele mai directe asupra morfologiei, structurii și altor caracteristici ale straturilor subțiri. Dealtfel, metodele microscopiei electronice sînt de mult timp folosite pe scară largă în studiul straturilor subțiri obținute prin diferite metode.

Pentru analiza și studiul structural al straturilor subțiri se pot aplica toate metodele microscopiei electronice, cum sînt *microscopia prin transmisie*, *microscopia în cîmp întunecat*, *metoda replicilor*, *microscopia prin emisie* și *prin reflexie*, microsonda electronică etc. Actualmente, în studiul straturilor subțiri se folosesc curent asemenea tehnici noi cum sînt cele asigurate de *microscopul electronic cu baleiaj*, cu camere fotografice sau de filmare, precum și microscoape electronice cuplate cu calculatoare. Detalii asupra diferitelor tehnici de microscopie electronică se găsesc în numeroase lucrări de sinteză [67 ÷ 76].

Metodele directe de microscopie electronică se bazează pe aceea că electronii sînt absorbiți în mod diferențiat sau suferă difracția pe regiunile neuniforme și în acest mod apare contrastul imaginii. Este evident că datorită puternicei absorbții a fasciculului de electroni, microscopia electronică prin transmisie nu este aplicabilă decît straturilor subțiri de pînă la cîteva sute de angströmi. Obținerea unor probe fără suport se impune în acest caz de la sine. Booker și Stickler [77] au elaborat însă o tehnică de studiu a diferitelor stadii ale straturilor epitaxiale folosind așa-numita metodă a corodării (chimice) cu jet. Aceasta constă în înlăturarea, prin corodare, a unei regiuni a suportului, sub strat, și, dacă este nevoie, chiar a unei părți din strat, pînă la obținerea unei probe suficient de subțiri.

Metoda replicilor este de asemenea mult folosită în studiul straturilor subțiri, în special a celor epitaxiale [7]. Puterea de rezoluție este de 10 ÷ 20 Å, fiind limitată de dimensiunile granulelor materialului folosit pentru obținerea replicilor. În cazul microscopiei prin transmisie chiar prin stratul studiat, puterea de rezoluție este cu mult mai bună (< 10 Å).

Numeroase lucrări de analiză structurală și de studiu al altor proprietăți fizice ale straturilor subțiri folosesc în paralel tehnicile de microscopie electronică și cele de difracție de electroni pentru o mai completă cunoaștere a structurii probelor analizate (de exemplu, lucrările lui Sloope și Tiller [79 ÷ 82] , Palatnick [21], Matthews [83], Booker și Unvala [84], Humphris și Catlin [85] etc.).

Alte tehnici foarte importante utilizate în analiza prin microscopie electronică constă în folosirea *figurilor moiré* precum și a tehnicii de *„decorare"* a *suprafețelor* studiate.

Figurile moiré apar cînd fasciculul de electroni trece prin două monocristale subțiri suprapuse, dar care se deosebesc fie prin constantele rețelei, fie prin orientare sau prin gradul de perfecțiune; în acest caz fasciculele de electroni difractate de primul monocristal sînt echivalente cu fascicule de electroni suplimentare pentru

[7] O sinteză asupra diferitelor tehnici de replici se găsește, de exemplu, în lucrarea lui Bradley [78].

Scanned with OKEN Scanner

cel de al doilea cristal, ceea ce conduce la inele sau linii de difracție suplimentare. Această tehnică preconizată de Hashimoto și Uyeda [87], extinsă și folosită cu succes de mulți cercetători [73, 75, 88], permite descoperirea deformațiilor din straturile subțiri epitaxiale sau depuse electrolitic, gradul de dezorientare al cristalitelor sau a monocristalelor față de orientarea suportului, studiul cineticii diferitelor defecte în strat etc.

O imagine moiré tipică este redată în planșa V, g.

Metoda „decorării" suprafețelor cristaline reprezintă una din tehnicile cele mai interesante pentru studiul creșterii epitaxiale și al mecanismului de formare a straturilor subțiri în general. S-a stabilit că procesul de formare a germenilor de cristalizare depinde în mare măsură de microneregularitățile suprafeței suportului, precum și de defectele prezente pe această suprafață, cum ar fi microfisurile, aglomerări de defecte punctiforme (clasteri de defecte), locul de ieșire la suprafață al dislocațiilor și altele. Dacă se depune un strat (metalic) pe o asemenea suprafață atomii substanței depuse se vor concentra în regiunile cu defecte, menționate mai sus, precum și în alte centre active de adsorbție; imaginea de microscopie electronică a topografiei depunerii, imagine obținută, de exemplu, cu ajutorul unei replici de carbon, va reda întocmai starea „activă" a suprafeței, concentrația micro și macrodefectelor, a dislocațiilor și a altor centre care favorizează apariția germenilor de cristalizare. O imagine de microscopie electronică a unei suprafețe „decorate" conform procedeului descris este redată în planșa V, h. Numeroase cercetări în această direcție au fost făcute de Distler și col., care au studiat mecanismul epitaxiei, prin decorarea diferitelor suprafețe (monocristaline) cu substanțe diverse cum sînt PbS, PbSe, Au etc. [89÷91].

Metodele microscopiei optice sînt de asemenea mult folosite în studiul structurii și morfologiei straturilor subțiri, în special pentru obținerea informațiilor despre topografia suprafeței stratului, tipul de defecte și densitatea lor, tipul de orientare a cristalitelor etc. Aceste informații se obțin cu ajutorul microscoapelor optice speciale de tip metalografic, mineralogic, în lumină albă sau polarizată, în domeniile vizibil, ultraviolet sau infraroșu ale spectrului. În acest scop, de cele mai multe ori, pentru observarea orientării, gradului de monocristalinitate, tipului și densității defectelor la suprafață se folosește corodarea chimică cu atacanți speciali, întocmai ca în cazul monocristalelor.

Soluțiile chimic corodante produc pe suprafața probelor studiate figuri caracteristice care dau informații despre defecte, regiuni tensionate, sau incluziuni. Asemenea metode au fost folosite de Mendelson pentru studiul dislocațiilor și defectelor de aranjare în straturile homeoepitaxiale de siliciu [92] [8].

Pentru studiul structurii în profunzimea stratului se folosesc secțiuni de strat, așa cum au făcut, de exemplu, Charig și col. la straturile de siliciu [94], sau tehnici speciale cum este, de exemplu, tehnica transmisiei prin strat a radiațiilor infraroșii [95].

Pentru determinarea orientării suprafeței unor straturi (în special cele epitaxiale) se folosește adesea așa-numita *tehnică a figurilor de reflexie* sau a *„figurilor de lumină"* descrise de Schwuttke [96] și alții [97, 98].

Schema metodei de observare a figurilor reflectate înapoi („reflectogramelor") este reprezentată în figura 5.18, a, iar în figura 5.18, b sînt redate cîteva figuri

[8] O trecere în revistă a acestor metode este făcută de Faust [93].

de reflexie, după Schwuttke [96], obținute pentru trei orientări diferite ale unui cristal de germaniu. Figurile apar datorită centrelor (simetrice) de reflexie de pe fața cristalului care poate fi rotit cu ajutorul unui dispozitiv goniometric [95, 96]. Metoda a fost folosită și pentru straturile epitaxiale de CdTe [99], Ge [100], GaAs [101] etc. În categoria metodelor optice de studiu al structurii straturilor subțiri

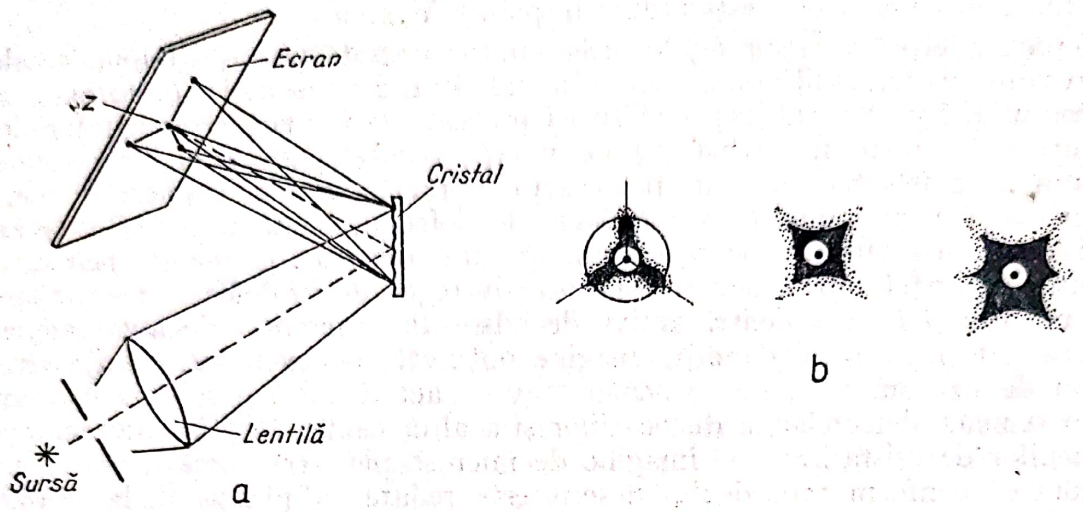


Fig. 5.18

trebuie incluse și tehnicile interferențiale dezvoltate de Tolansky [102, 103], precum și metoda de determinare a structurii cristaline după aspectul spectrelor de absorbție sau reflexie, în cazul substanțelor cărora le este caracteristic polimorfismul.

5.4. Defecte structurale în straturile subțiri.

Defectele structurale apar în orice cristal real sau corp solid cristalizat, deci și în straturile subțiri. Tipul și concentrația defectelor influențează mult proprietățile fizice și structurale ale straturilor subțiri, de aceea studiul acestor defecte prezintă o deosebită importanță teoretică și practică.

În cristalele reale pot exista următoarele categorii de defecte (imperfecțiuni) structurale:

1) Defecte de ordin structural, sau defecte reticulare.

2) Defecte de natură chimică (impurități, abateri de la compoziția stoechiometrică).

3) Defecte (imperfecțiuni) dinamice, datorită vibrațiilor atomilor rețelei cristaline. În această ultimă categorie sînt incluse, ca excepție, *polaronii* și *excitonii*.

Din punct de vedere geometric, defectele de structură sau defectele reticulare se pot împărți în [104]: *defecte punctiforme*, *defecte liniare* (dislocații), *defecte bidimensionale* și *defecte de volum*.

5.4.1. *Defecte reticulare punctiforme*

Aceste defecte legate de schimbările pozițiilor unor atomi față de nodurile rețelei cristaline pot fi de mai multe feluri [105]:

a) lipsa de atomi în nodurile rețelei (fig. 5.19, a);

b) atomi (sau ioni) interstiţiali în plus faţă de structura normală a cristalului (fig. 5.19, b);
c) *defecte* de *tip Frenkel* (fig. 5.19, c);
d) *defecte* de *tip Shottky* (fig. 5.19, d).

În unele lucrări, sub denumirea de defecte Shottky se înţelege primul tip de defecte, adică locurile vacante din noduri. Aceste defecte sînt stabile din punct

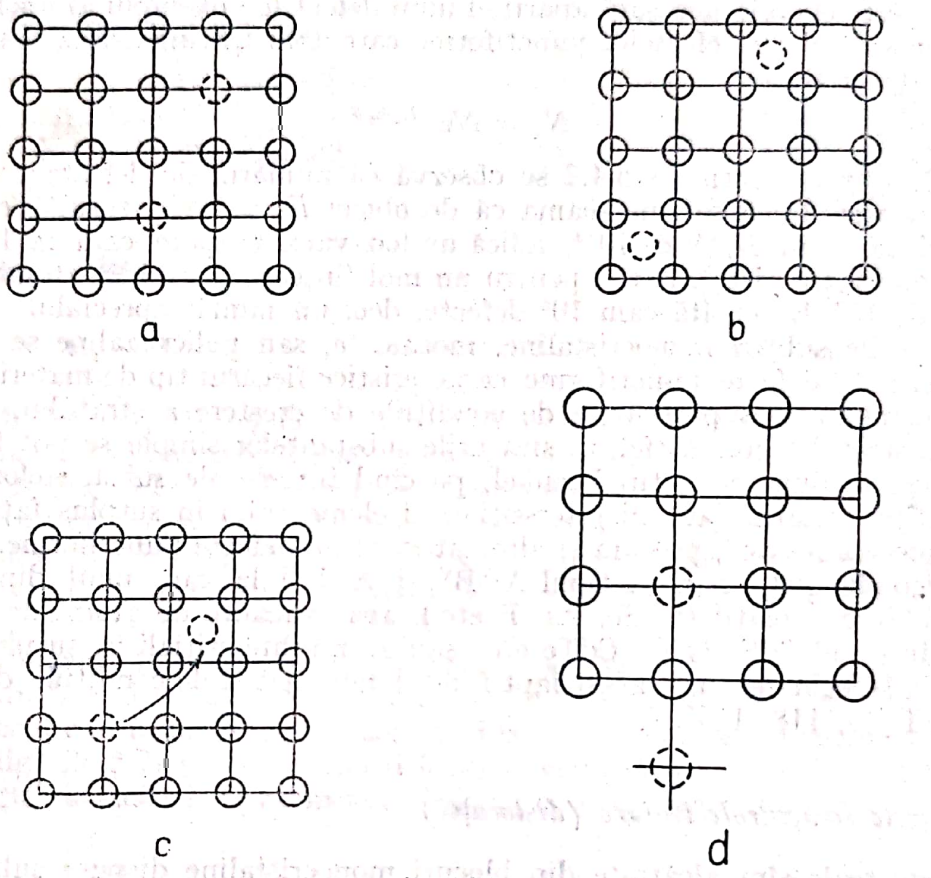


Fig. 5.19

de vedere termodinamic, deşi pentru crearea defectelor în cristal este nevoie ca din exterior să se furnizeze cristalului o anumită energie. Ar trebui ca energia corpului solid să apară mărită pe seama energiei suplimentare pe care o introduc defectele. După cum se ştie, însă, starea de echilibru termodinamică este caracterizată prin minimul energiei libere

$$F = E - TS = \min. \qquad 5.4.1$$

În acest caz, chiar dacă energia internă E a cristalului creşte pe seama apariţiei defectelor, energia liberă F va rămîne aproximativ aceeaşi, deoarece apariţia defectelor înseamnă în acelaşi timp şi o stricare a ordinii cristaline şi, ca atare, entropia S a sistemului va creşte, deci creşte şi termenul TS din formula 5.4.1.

Pentru apariţia defectelor constînd din atomi (sau ioni) interstiţiali este necesar consumul unei energii mai mari decît în cazul apariţiei vacanţelor (noduri vacante), de aceea defectele de acest tip (interstiţiale) au o probabilitate de apariţie mai redusă. Cele mai stabile sînt defectele de tip Frenkel, pentru apariţia cărora este necesară o energie de cîteva ori mai mică decît pentru formarea vacanţelor. Ca

Scanned with OKEN Scanner

atare, concentrația defectelor de tip Frenkel este destul de mare, ajungînd, în condiții normale, pînă la $10^{-3} \div 10^{-4}$ % atomi.

Întrucît defectele de tip Frenkel constau în trecerea atomilor din noduri în interstiții (fig. 5.19, c), aceste defecte se mai numesc *defecte punctiforme conjugate*. Prin defecte de tip Shottky se înțeleg de obicei defectele care apar în urma plecării atomilor din noduri, aceștia așezîndu-se apoi în alte noduri sau în nodurile unor noi straturi atomice (fig. 5.19, d).

Dacă E_v este energia necesară apariției unui defect (de exemplu al unei vacanțe) atunci numărul N_v al defectelor punctiforme care apar într-un cristal cu N atomi este dat de [106]

$$N_v = Ne^{-E_v/k_BT}. \qquad 5.4.2$$

Cum $E_v > 0$, din formula 5.4.2 se observă că numărul de defecte crește rapid cu temperatura. Dacă se ține seama că de obicei $E_v \approx 1$ eV, rezultă că la $T \approx \approx 1000°K$ raportul $N_v/N \simeq 10^{-5}$, adică un loc vacant apare cam la 100 000 de poziții (noduri) în cristal. Astfel pentru un mol (în care $N \approx 10^{23}$ atomi) la temperatura de 10^3 °K rezultă cam 10^9 defecte, deci un număr apreciabil.

În straturile subțiri monocristaline, mozaicate, sau policristaline se găsesc diferite tipuri de defecte punctiforme caracteristice fiecărui tip de material; ele depind de combinația suport-strat, de condițiile de creștere a stratului, de natura chimică a stratului etc. Astfel, în straturile substanțelor simple se pot întîlni mai ales defecte conjugate de tip Frenkel, pe cînd în cele ale substanțelor compuse se pot întîlni vacanțe, atomii interstițiali ai elementului în surplus față de compoziția stoechiometrică, precum și alte categorii de defecte punctiforme. În compuși semiconductori binari de tipul $A^{IV}B^{V}$ și $A^{II}B^{VI}$ la care unul din elemente este deosebit de volatil (S, Se, As, P etc.), apar vacanțe de atomi de metal, de exemplu în cazul CdS, ZnTe, CdTe etc., sau atomi interstițiali în surplus față de compoziția stoechiometrică, acest fapt fiind determinat și de condițiile de obținere a stratului [43, 118, 119].

5.4.2. *Defecte structurale liniare (dislocații)*

Cristalele reale sînt alcătuite din blocuri monocristaline dispuse sub formă de „mozaic" adică nu sînt riguros orientate paralel unul cu altul, ci puțin deplasate (rotite) cu unghiuri de ordinul minutelor sau secundelor. O astfel de reprezentare a monocristalului s-a dovedit foarte adecvată pentru rezolvarea diferitelor probleme de cristalochimie, ea corespunzînd realității fizice, cristalelor reale existente în natură sau crescute artificial [107]. Gradul de perfecțiune a cristalului este caracterizat de numărul și dimensiunile blocurilor precum și de unghiul mediu de dezorientare. Evident, are mare importanță și distribuția blocurilor după dimensiuni, cît și distribuția unghiurilor de dezorientare.

Dislocațiile sînt definite ca imperfecțiuni geometrice de mare întindere în raport cu dimensiunile celulei elementare a rețelei. Ele pot fi *dislocații liniare*, sau de *tip Taylor* și *dislocații elicoidale*, sau de *tip Bürgers* [108].

Conform teoriei dislocațiilor, granițele dintre blocuri sînt privite ca fiind dislocații verticale liniare. O serie de dislocații liniare dispuse perpendicular pe planul lor de translație formează granițe cu unghiuri de mică deschidere între blocuri (fig. 5.20), aceste blocuri fiind rotite în jurul axei situate în planul de graniță [109]. Rotirea reciprocă a blocurilor în jurul axei normale pe granița dintre ele, poate fi descrisă respectiv prin apariția unei dislocații elicoidale (spiralate) de graniță (fig. 5.21).

Scanned with OKEN Scanner

La dislocațiile liniare se poate defini un *unghi de dislocație*. În plus, pentru fiecare dislocație se pot deosebi: a) *planul de alunecare* sau deplasare; b) *axa dislocației*, axă situată în planul de deplasare (această axă nu este neapărat o linie dreaptă) și c) *vectorul Bürgers* al dislocației.

Vectorul Bürgers se poate construi cu ajutorul așa-numitului *contur Bürgers* definit în interiorul cristalului, contur care închide dislocația considerată. Con-

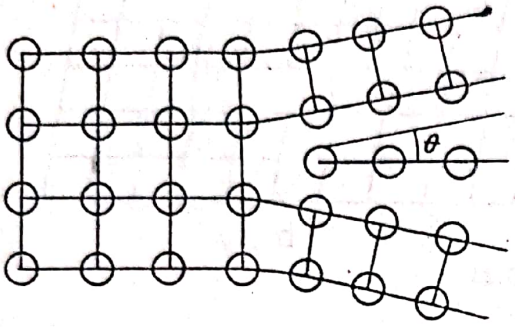


Fig. 5.20

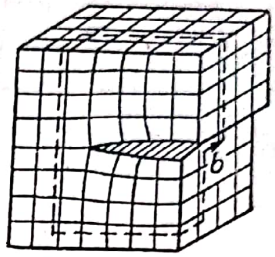
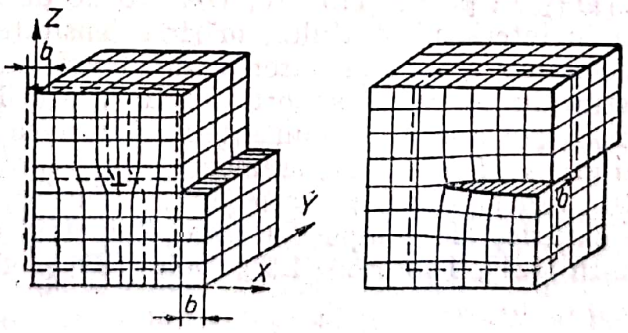


Fig. 5.21

turul Bürgers închide o arie regulată în cazul cristalului ideal (fig. 5.22, a), sau este întrerupt în cazul unui cristal real care conține o dislocație în interiorul respectivului contur (fig. 5.22, b). În ambele cazuri numărul de parametri reticulari ai laturilor conturului este același, de exemplu n parametri în direcția OX și n parametri în direcția OY (fig. 5.22, a). Vectorul care închide conturul Bürgers întrerupt — în cazul cînd conține o dislocație — se numește vector Bürgers și se notează de obicei cu b (v. fig. 5.22, b).

Cazul cînd vectorul Bürgers este perpendicular pe axele dislocației corespunde dislocației liniare (fig. 5.22, a), iar cînd este orientat de-a lungul axei dislocației se obține o dislocație în formă de șurub sau elicoidală (fig. 5.22, b). Pentru cazurile considerate în figurile 5.21 și 5.22 vectorul Bürgers coincide cu vectorul (perioada) rețelei în direcția deplasării. O asemenea dislocație se numește *dislocație unitate*



a b

Fig. 5.22

[110]. O dislocație mare sau compusă are vectorul Bürgers mai mare decît perioada rețelei. Există dislocații foarte mari, sau superdislocații care au vectorul Bürgers de sute sau mii de ori mai mare decît distanțele interatomice. Dislocațiile imperfecte sînt acele dislocații al căror vector Bürgers nu este egal cu un număr întreg de perioade ale rețelei. Dislocațiile imperfecte al căror vector Bürgers este mai mic

Scanned with OKEN Scanner

decît perioada rețelei se numesc *dislocații parțiale* (fig. 5.23, a). După cum se vede din figura 5.23, b, două sau mai multe dislocații parțiale, prin unire, pot forma o dislocație unitate. După Cottrell [110], dislocațiile de alunecare constau în majoritatea cristalelor, dintr-o pereche de dislocații parțiale alăturate, caz întîlnit mai ales în metalele cu rețele cristaline compacte.

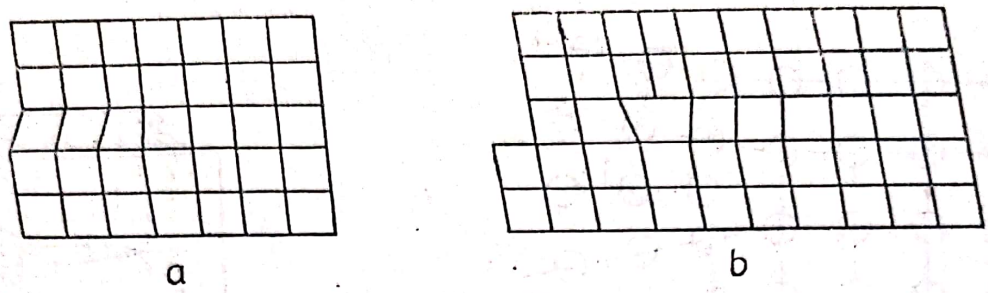


Fig. 5.23

În straturile subțiri defectele cele mai numeroase sînt dislocațiile, în special dislocațiile liniare. De aceea, principalele proprietăți fizice ale stratului (electrice, mecanice, optice etc.) sînt determinate de densitatea de dislocații, precum și de numărul de defecte de alte tipuri (granițe între cristalite, defecte de aranjare etc.). Avînd în vedere cele menționate mai sus, studiul și observarea dislocațiilor în straturile subțiri capătă o deosebită importanță practică și teoretică [9].

Dislocațiile apar și în interiorul cristalitelor din straturile policristaline; de asemenea, granițele dintre cristalite pot fi privite ca germeni ai viitoarelor dislocații pentru stratul care se cristalizează apropiindu-se de o structură mai bună (mozaicată sau monocristalină). În cazul cînd constanta de rețea a suportului diferă de cea a stratului (epitaxial), aceasta din urmă se va deforma în regiunea de contact cu suportul, preluînd asupra sa dislocații care apar datorită neconcordanței dintre constantele celor două rețele în stratul de tranziție suport-strat [111—193]. Existența acestui strat de *dislocații „de neconcordanță"* a fost confirmată de multe rezultate experimentale, la straturile epitaxiale de Au pe Ag pentru grosimi mai mari de 250 ÷ 300 Å [114], Pt pe Au [115] etc. Dislocațiile de la interfața suport-strat se pot continua în interiorul stratului, mărind densitatea defectelor liniare în acesta. Asemenea dislocații apar și datorită diferenței dintre coeficientul de dilatare termică al stratului și cel al suportului. În straturile epitaxiale de Ge pe CaF_2 sau Si pe Al_2O_3 pot apare tensiuni interne puternice care produc uneori în cazul probelor mai groase, fisuri largi; asemenea fisuri se observă, de exemplu, la GaAl pe CaF_2 [116], sau la siliciu pe safir [117]. Influența dislocațiilor liniare asupra proprietăților electrice ale compușilor semiconductori de tip $A^{III}B^{V}$ este analizată de Mackintosh [121], Thornton [122], Holt [123] și alții.

5.4.3. *Defecte de aranjare (suprapunere) a straturilor cristaline*

Practica arată că modul cel mai compact de aranjare a atomilor (considerați „sfere" sau „bile") este cel reprezentat în figura 5.24, a. Modul de aranjare a „bilelor" (atomi identici, de același fel) ca acela din figura 5.24, b nu este cel mai compact, deoarece spațiile dintre sfere sînt mai mari decît în primul caz.

[9] Considerații suplimentare asupra dislocațiilor vor fi făcute în capitolul [8].

Scanned with OKEN Scanner

Dacă peste stratul atomic format din „sfere" așezate în modul cel mai compact (fig. 5.24, a) se așază un al doilea strat, există două moduri de aranjare, dintre care cel mai compact mod constă în plasarea sferelor celui de-al doilea strat în golurile „triunghiulare" ale primului strat (fig. 5.25). Așezarea sferelor exact una peste alta, astfel încît centrele lor să coincidă nu conduce la cel mai compact mod de împachetare. Dacă sferele au diametre egale, atunci numai jumătate din

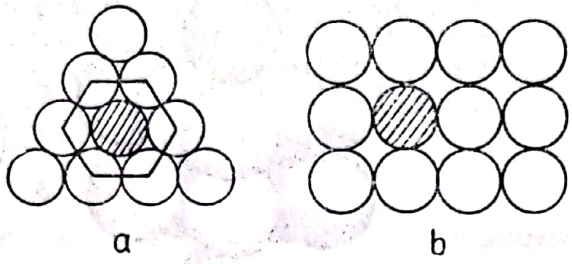


Fig. 5.24

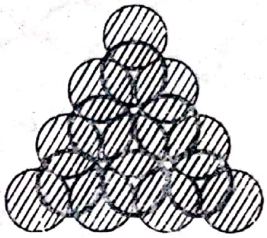


Fig. 5.25

numărul de goluri „triunghiulare" vor fi ocupate (vezi bilele haşurate din figura 5.25), şi anume, în cazul ales, numai golurile triunghiulare orientate cu vîrful în jos.

Stratul al treilea poate fi aşezat în două feluri. Deşi prin ambele moduri de aranjare se realizează cea mai compactă împachetare a sferelor (atomilor), cele două trietajări se deosebesc esenţial una de cealaltă.

a) Sferele stratului al treilea se aşază în golurile celui de al doilea strat, dar astfel încît centrele lor să coincidă cu centrele sferelor primului strat. Deci, în acest caz, stratul al treilea se va aşeza la fel ca primul strat. Analog, stratul următor, al patrulea, se va aşeza cu centrele sferelor în dreptul centrelor sferelor celui de al doilea strat etc. Dacă primul strat este notat cu A (este de tip A), cel de al doilea de tip B, atunci stratul al treilea va fi de tip A, al patrulea de tip B, al cincilea de tip A etc. Astfel se formează o reţea hexagonală compactă, caracterizată prin următorul mod de aranjare a straturilor atomice:

$$ABABABAB \ldots\ldots ABABAB \ldots$$

Într-adevăr, din figura 5.26, a, b se observă că „scheletul" unei astfel de aranjări compacte, schelet construit pe punctele care reprezintă proiecţiile centrelor sferelor-atomi vecini de ordinul întîi, aranjate după legea $ABAB \ldots ABAB$, reprezintă o celulă elementară hexagonală.

b) Sferele stratului al treilea se aşază în golurile stratului precedent astfel încît centrele lor să corespundă golurilor făcute de sferele primului strat dar neocupate de sferele celui de al doilea strat; aceste goluri reprezintă triunghiuri echilaterale orientate (în acest caz) în sus (fig. 5.24, a). Stratul al patrulea se aşază astfel încît centrele sferelor să coincidă cu centrele sferelor primului strat, stratul 5 se aşază astfel încît centrele sferelor lui să coincidă cu centrele sferelor celui de al doilea strat şi aşa mai departe. Rezultă următoarea regulă de împachetare a straturilor atomice:

$$ABCABCABCABC \ldots\ldots ABCABC \ldots$$

În figura 5.27 se arată că proiectînd centrele atomilor unei asemenea aşezări, ca celulă elementară se poate alege un cub cu feţe centrate [128, 129]. Astfel ia

naștere rețeaua cubică compactă. Straturile compacte sînt distribuite perpendicular pe diagonalele cubului, diagonale care unesc centrele atomilor A (fig. 5.27, b).

Nu toate cristalele elementelor (sau substanțelor compuse) au însă o structură atît de simplă Astfel, se întîlnesc structuri cubice sau hexagonale mai puțin compacte, tipuri de rețele cu simetrie mai joasă, rețele complexe întrepătrunse, stratificate, spiralate etc.

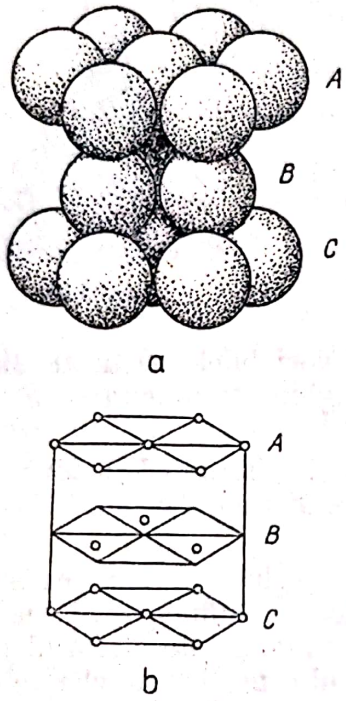


Fig. 5.26

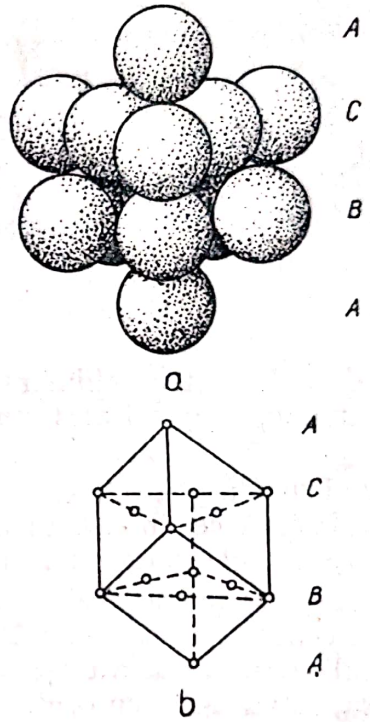


Fig. 5.27

În plus, apar dese abateri de la regula ideală de succesiune a planelor cristaline, abateri cunoscute sub numele de *defecte de aranjare (împachetare)*. Se poate ca dispunerea atomilor în strat să fie ordonată, dar dispunerea straturilor atomice să nu fie ordonată. Astfel, în rețelele hexagonale de tip $ABABAB$ ... se pot întîlni defecte de aranjare de tipul $ABABABCABABABCABABAB$, adică unele straturi sînt dispuse (greșit) după regula cubică de aranjare în cazul de față în aranjarea straturilor 7,14 etc. Dacă această greșeală de aranjare (suprapunere) se repetă după un număr egal de straturi, înseamnă că apare un nou tip de structură „ordonată" în ceea ce privește abaterea de la regula normală de aranjare; o asemenea structură se numește *structură politip*. Astfel există straturi politip de tip $4H$, $6H$, $15P$ pentru ZnS [130], de tip $15P$ și $12H$ pentru ZnTe și respectiv CdTe [131].

În straturile cubice (sau hexagonale) defectele de aranjare care apar prin perturbarea alternanței planelor cristaline pot fi intrinseci, caracterizate prin absența unui plan, de exemplu a unui plan C din structura cubică $ABCABABCABC$..., sau extrinseci, care constau în apariția unui plan suplimentar, de exemplu planul C din structura cubică $ABCACBCABCABC$...

Straturile subțiri policristaline (sau monocristaline) conțin numeroase defecte de aranjare a straturilor atomice care formează cristalitele. O explicație a apariției defectelor de împachetare în aceste cristalite a fost propusă de Booker și Stickler. Ei considerau că aranjarea defectuoasă a planelor cristaline apare ca urmare a ocupării, de către atomii rețelei, a unor poziții necorespunzătoare în timpul creșterii

Scanned with OKEN Scanner

[132]. Alți autori consideră că apariția defectelor de împachetare în straturile subțiri este provocată fie de defectele mecanice ale suprafeței suportului [92], fie de neregularitățile și neuniformitățile de pe această suprafață [84]. Astfel, Thomas și Francombe [133] au observat defecte de împachetare la straturile epitaxiale de siliciu crescute în vid ultraînalt ($\sim 10^{-10}$ torr). De asemenea, în lucrările [136 ÷ 139] se menționează că straturile subțiri epitaxiale de siliciu crescute pe siliciu, realizate de autorii respectivi, conțineau defecte de împachetare în planul {111} acumulate spre suprafața stratului. Uneori aceste plane aranjate greșit erau dispuse în trei plane {111} formînd un unghi de 70°32′ cu suprafața stratului, adică formau granițele (fețele) unui tetraedru, a patra față fiind suprafața stratului. Defectele de împachetare în Si pot fi extrinseci [139] sau o combinație de defecte intrinseci și extrinseci [138].

5.4.4. *Alte tipuri de defecte reticulare în straturile subțiri*

Defectele reticulare bidimensionale pot fi suprafețe care separă două cristale adiacente cum sînt limitele dintre macle, limitele sau granițele dintre grăunți cristalini (cristalite), suprafețe care separă două faze solide distincte etc. Atît aceste defecte cît și defectele de volum care pot avea dimensiuni destul de mari, cum sînt de exemplu microfisurile, microporii etc., au o influență considerabilă asupra proprietăților fizice ale straturilor subțiri. Aici însă vom analiza mai pe larg numai unele, din numeroasele imperfecțiuni structurale bidimensionale și anume interfețele care apar între macle, precum și limitele dintre grăunții cristalini din straturile policristaline, mozaicate sau monocristaline.

Majoritatea metalelor și materialelor semiconductoare se prezintă și în stare masivă sub formă policristalină, adică sînt compuse dintr-un număr mare de cristalite sau grăunți cristalini legați între ei. Forma acestor grăunți cristalini poate fi extrem de variată (fig. 5.28). Fiecare grăunte cristalin este separat de vecinii

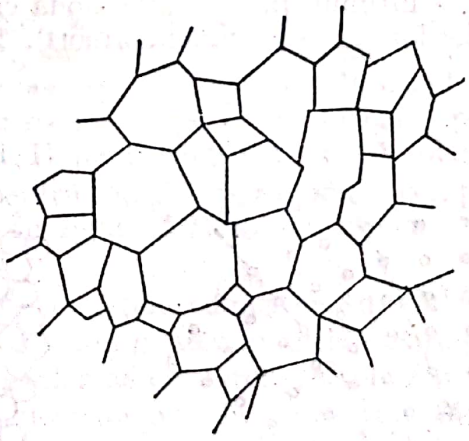


Fig. 5.28

săi prin suprafețe de contact a căror formă nu depinde de structura cristalină internă a grăunților. Împachetarea atomilor la granițele de separare nu este atît de compactă ca în interiorul cristalitelor, de aceea densitatea substanței (stratului) sub formă policristalină este mai mică decît cea a monocristalului. În cazul materialelor masive sau trase în lamele (laminare) configurația limitelor dintre grăunți depinde de prelucrările mecanice sau tratamentele termice la care a fost supus

Scanned with OKEN Scanner

materialul. Dimensiunile și orientarea cristalitelor depind și de prelucrările termice sau mecanice. Orientarea axelor cristalografice în diferiți grăunți este de obicei arbitrară, iar granițele cristalitelor formează între ele unghiuri destul de mari ($15° \div 30°$). În anumite cazuri, însă, în urma diferitelor tratamente termice sau a altor influențe exterioare devine posibilă micșorarea apreciabilă a unghiurilor formate de axele cristalografice din diferite cristalite, obținîndu-se astfel o orientare preferențială a cristalitelor față de o anumită direcție cristalografică (substanțe texturate).

Dimensiunile cristalitelor cresc dacă agregatul policristalin este supus unor tratamente termice (recristalizare). În condiții speciale apare textura cristalitelor precum și orientarea cristalitelor atît după azimut, cît și după verticală, luînd naștere astfel blocuri monocristaline dispuse mozaicat. Aceasta este esența procesului de recristalizare care are loc la straturile policristaline în urma tratamentelor termice speciale, fenomen analizat pe larg în paragraful 3.4. Evident, numărul granițelor de separare scade apreciabil odată cu scăderea numărului de „grăunți" cristalini care, în urma procesului de recristalizare, s-au contopit în cîteva blocuri monocristaline de dimensiuni macroscopice. Două sau mai multe cristale astfel reunite prezintă granițe de separare ca și în cazul grăunților cristalini. Natura acestor suprafețe de separare nu este pe deplin clarificată, dar se poate presupune că o astfel de joncțiune între cristale se realizează printr-unul din următoarele moduri [124]:

a) suprafața de graniță separă două cristale care sînt perfecte pînă la marginile de contact, așa cum se vede din figura 5.29, a;

b) în regiunea de contact un număr oarecare de atomi își schimbă pozițiile pentru a forma anumite straturi de tranziție de la un cristal cu o anumită orientare la cristalul adiacent care are altă orientare (fig. 5.29, b);

c) în regiunea de joncțiune a celor două cristale se formează cîteva straturi atomice lipsite de ordonare cristalografică, un fel de ciment amorf care leagă între ele două cristalite sau regiuni monocristaline (fig. 5.29, c).

Cel mai probabil caz pare ultimul, în care cele două cristale se unesc între ele printr-o regiune local dezordonată (sau ciment amorf). Dacă un asemenea strat

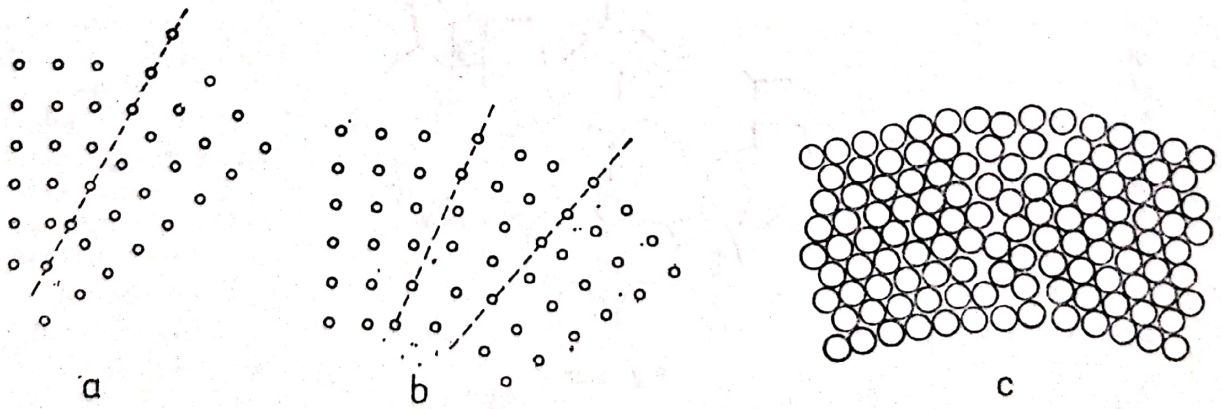


Fig. 5.29

amorf există, atunci ar trebui ca proprietățile straturilor să nu depindă de diferența dintre orientările cristalografice ale cristalitelor. Determinările experimentale au arătat însă că multe proprietăți ale materialelor policristaline depind de orientarea cristalitelor și de unghiul de deschidere a texturii acestora [125]. De

Scanned with OKEN Scanner

aici rezultă că granițele trebuie să aibă o structură legată de cea a cristalelor adiacente, adică stratul „amorf" este atît de subțire, încît toți atomii lui se află sub acțiunea forțelor interatomice ale ambelor cristale. Întrucît forțele interatomice acționează la distanțe foarte mici, rezultă că grosimea stratului de graniță este de ordinul a 1—2 straturi atomice. Măsurătorile lui Kê [126] asupra viscozității granițelor dintre cristalite, precum și măsurătorile asupra energiei granițelor

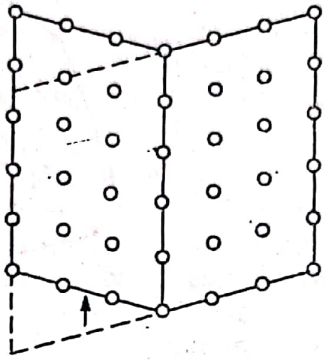


Fig. 5.30

dintre grăunți [127] au arătat că, într-adevăr, grosimea granitei este de ordinul a $2 \div 4$ Å, adică ea cuprinde aproximativ două straturi atomice.

Dacă suprafața de separare delimitează două cristale perfecte (cazul a), atunci nu se mai formează un strat „amorf" sau de tranziție între cristale, iar concrețterea celor două cristale dă naștere unei *macle*. Deci granițele dintre macle constituie un caz special al granițelor dintre grăunți (fig. 5.30, a și fig. 5.30, b). Rețeaua cristalină a celor două cristale este de aceeași natură, numai că unul din cristale are o orientare diferită față de celălalt; fiecare cristal este perfect pînă la suprafața de contact, deci cele două plane cristaline care stau față în față cu un unghi de deschidere oarecare, sînt ca și cum s-ar oglindi unul în celălalt (fig. 5.30). Concreșterile simetrice (maclele) pot apare nu numai între două cristale, ci și în cazul unui număr de trei, patru, sau mai multe cristale maclate după anumite plane cristaline numite *plane de maclare*. De exemplu, în cazul materialelor semiconductoare sînt caracteristice următoarele plane de maclare pentru diferite rețele cristaline: planele (110) și (111) pentru rețeaua cubică, planul (331) pentru sistemul tetragonal, planul $(10\bar{1}2)$ pentru rețeaua hexagonală compactă, planul (001) pentru sistemul romboedric etc. În figura 5.31 se dau cîteva exemple de macle pentru diferite rețele cristaline [10].

Granițele dintre cristalite în rețele cubice de tip sfalerit (tipul —ZnS) au fost studiate de Holt [134], iar cele din germaniu de Hornstra [135]. Formarea granițelor în urma coalescenței germenilor de creștere, precum și în urma recristalizării straturilor este analizată în lucrările lui Matthews [83, 140]. Schimbarea orientării germenilor, și deci a cristalitelor, cu creșterea grosimii stratului sau prin migrarea maclelor, dislocațiilor etc. este analizată în lucrările [141 — 146] [11].

Studiului maclelor în straturile subțiri i-au fost dedicate numeroase lucrări 83, 141 ÷ 149]. Holloway, crescînd straturi epitaxiale ale compușilor $A^{III}B^{V}$ pe

[10] Unele considerații suplimentare asupra mecanismului formării maclelor vor fi expuse în cap. [8].
[11] În categoria defectelor structurale bidimensionale pot fi incluse și granițele dintre domeniile magnetice din straturile feromagnetice.

Scanned with OKEN Scanner

fețele {111} ale germaniului, a studiat maclele, care apar în aceste straturi, cu ajutorul difracției de electroni prin reflexie [150]. Defecte complexe, formate din macle cu planele de maclare înclinate față de suprafața stratului, au fost observate de Booker [151] și Mendelson [152] în straturile de siliciu crescute pe siliciu.

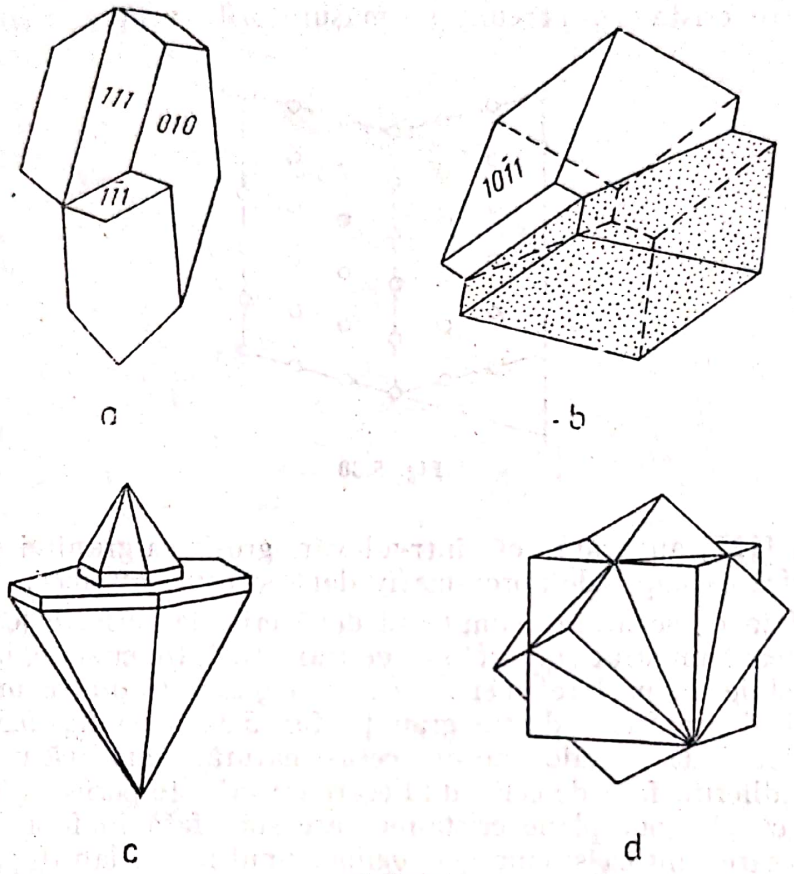


Fig. 5.31

5.5. Formarea structurii straturilor (verificări experimentale). Dependența structurii straturilor subțiri de condițiile de obținere.

5.5.1. *Studiul apariției germenilor de cristalizare și al coalescenței lor.*

Verificarea diferitelor modele teoretice de formare, creștere și coalescență a germenilor de cristalizare a constituit și constituie subiectul multor cercetări experimentale [12]. În acest scop au fost folosite tehnicile de analiză descrise în paragrafele precedente și în special tehnicile de microscopie electronică și difracție de electroni.

Stadiul apariției germenilor (centrelor) de cristalizare poate fi observat direct cu microscopul electronic, în special cu microscopul de emisie sau cu proiectorul ionic [153 ÷ 155, 22]. Tot atît de bine poate fi observat tabloul format de distribuția germenilor de cristalizare, după diferiți timpi de condensare, folosind microscopia electronică prin transmisie sau metoda replicilor [20 ÷ 22].

[12] Vezi în special lucrările lui Hirth, Pound și Moazed [22, 156], Matthews [83], Palatnick [21], Distler și col. [89÷91] etc.

Scanned with OKEN Scanner

Cu ajutorul microscopului cu emisie sau al proiectorului ionic se poate determina momentul începerii condensării, în urma creării condițiilor de condensare. În acest scop se poate folosi și spectrograful de masă. Printre primele observații de acest gen pot fi menționate cele ale lui Moazed și Pound [153] efectuate pentru Ag depus pe W, Hirth și Pound [156], Duell și Moss [154], Gretz [155] etc. În aceste experiențe se făcea evaporarea lentă a Ag și se observa modul de variație a imaginii de emisie a vîrfului de wolfram în procesul de condensare. Momentul formării germenilor (de obicei tridimensionali) era sesizat prin apariția și creșterea unei pete luminoase pe ecranul fluorescent. Experiențele au arătat că germenii de argint depus pe wolfram se formează cu precădere pe planele cristaline cu indici mari și pe neregularitățile suportului (de W) [153 ÷ 155].

Un alt parametru al procesului de formare a germenilor de cristalizare îl constituie *coeficientul de condensare*. Acesta trebuie să scadă odată cu creșterea temperaturii suportului (v. temperatura critică) și cu scăderea densității fasciculului de atomi incidenți și a energiei acestora. S-au făcut numeroase verificări experimentale ale acestor concluzii pentru cadmiu, aur, stibiu etc. pe suporturi de sticlă, mică, cupru, aluminiu etc. [156 ÷ 164]. O concluzie importantă care se desprinde din aceste cercetări este aceea că pe suprafețe deosebit de curate, clivate sau tratate în vid ultraînalt, coeficientul de condensare este mai mic decît 1 [164]. Dacă suportul a fost în contact cu aerul, sau a fost impurificat, valoarea coeficientului de condensare crește, apropiindu-se de unitate. Acest coeficient crește și cu creșterea grosimii stratului. Din cele arătate rezultă importanța stării de curățenie a suportului, în special pentru creșterile epitaxiale; acțiunea oxizilor sau impurităților de la suprafață pot mări sau micșora energia de legătură a adatomilor la suport, deci pot favoriza sau nu procesul de condensare [163 ÷ 165].

Pentru a se produce condensarea este necesară o valoare critică a suprasaturării fasciculului de particule incidente [166, 167]. În general, pentru suprafețe „curate", această valoare trebuie să fie mai mare pentru coeficienți de acomodare mai mici decît unitatea.

Măsurări directe ale vitezei de formare a germenilor de cristalizare au fost făcute de Walton și col. [168], pentru Ag depus pe NaCl în vid ultraînalt ($\sim 10^{-9}$ torr). Suporturile au fost clivate în vid, iar depunerea s-a făcut la $T_s = 500°K$. Autorii [168] au calculat densitatea germenilor formați (în realitate aveau de-a face cu agregate ceva mai mari decît dimensiunile critice) după mici intervale de timp. În figura 5.32 este redată variația densității și vitezei de formare a germenilor în funcție de $1/T$, pentru diferite viteze v_c de condensare. Prelucrarea datelor experimentale în acord cu formulele 5.1.27 ÷ 5.1.30 din teoria lui Walton și Rhodin conduce la următoarele valori ale energiilor: $E_{des} = 9{,}4$ kcal/mol, $E_{dif} = 4{,}7$ kcal/mol, $E_3 = 49$ kcal/mol, ceea ce înseamnă o bună concordanță a experienței cu teoria. Dealtfel dependența liniară $\ln I = f\left(\frac{1}{T_s}\right)$ observată experimental (v. și fig. 5.8) a fost prevăzută teoretic de Walton și Rhodin (v. și paragrafele 3.3 și 5.1). Cu rezultatele teoriei lui Walton și Rhodin concordă și alte observații experimentale obținute mai ales pentru creșterea epitaxială (v. de exemplu Sloope și Tiller [169 ÷ ÷ 172]). Aceste confirmări experimentale ale teoriei lui Walton și Rhodin indică valabilitatea acestei teorii pentru multe cazuri de condensare, în special pentru densități ridicate ale fasciculului incident și temperaturi nu prea mari ale suportului. Germenii cristalini care apar în acest caz trebuie să fie tridimensionali, cu un număr de 3 ÷ 5 adatomi. Acest lucru se și observă experimental în majoritatea cazurilor, folosind microscopul cu emisie, ceea ce poate fi considerat ca un fapt experimental stabilit. Evident, există și unele excepții pentru care, dimpotrivă,

Scanned with OKEN Scanner

se poate observa o creștere în monostrat sau bidimensională; în aceste cazuri teoriei lui Walton și Rhodin i-au fost aduse unele modificări în acord cu observațiile experimentale. Creșterea bidimensională a stratului este posibilă pentru unghiuri nule de contact ($\theta = 0$) sau pentru valori foarte mici ale acestor unghiuri, deci pentru substanțe care „udă" foarte bine suprafața suportului pentru care bariera

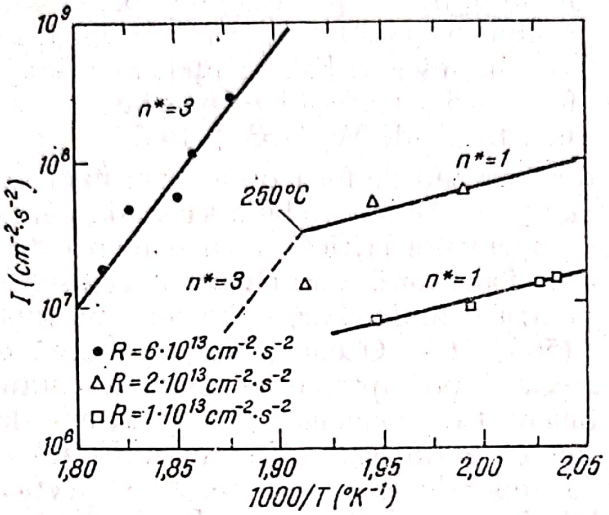


Fig. 5.32

critică de apariție a germenilor nu este prea mare, mobilitatea adatomilor pe suport este ridicată, iar concentrația fluxului incident de particule este însemnată ($\sim 10^{15}$ cm^{-2}) [21, 173 ÷ 175]. De menționat, că în condiții normale de creștere densitatea fasciculului incident este de $10^{10} \div 10^{13}$ cm^{-2}.

În numeroase lucrări sînt făcute considerații interesante asupra *centrelor de condensare*. Se au în vedere punctele active ale suprafețelor suporturilor, despre care s-a amintit în paragrafele 3.3 și 5.1. După cum s-a mai menționat în acest paragraf, germenii de cristalizare se formează cu precădere în regiunile cu defecte, cu neregularități ale suporturilor, în locul de ieșire la suprafață a dislocațiilor, pe defecte de aranjare („împachetare") etc. [176 ÷ 178]. Cu toate acestea procesul de apariție al germenilor pe suprafața suportului are mai degrabă un caracter statistic [179]. Este greu de acceptat că apariția germenilor de cristalizare poate fi condiționată de numărul de defecte de suprafață, întrucît aceasta ar presupune un număr imens de defecte, și anume de ordinul a $10^{10} \div 10^{13}$ cm^{-2}. Ori un număr atît de mare de defecte nu poate fi plauzibil decît în ipoteza unor defecte punctiforme. Este neclar însă cum suprafețe clivate sau murdare, monocristaline sau amorfe, deci de naturi și stări diferite, pot avea aproximativ cam același număr de defecte punctiforme.

Existența așa-numitelor *centre active de rază mică* și *de rază mare*, introduse de Distler și col. [89 ÷ 91] pare mult mai plauzibilă. Distler a studiat efectele de orientare ale acestor centre pentru PbS pe mică, Au și CdS pe NaCl etc., folosind procedeul de „decorare" a suprafețelor (v. paragraful 5.3). Dacă existența centrelor active de rază mică nu este controversată, în schimb se pare că existența centrelor active de rază mare de acțiune (> 1500 Å) este serios combătută de rezultatele experiențelor lui Chopra asupra creșterii epitaxiale a Au, Ag, PbS și SnS depuse peste un strat amorf (oxid) pe suport, sau fără strat de separare [180]. Epitaxia a fost observată numai în cazul condensării substanțelor direct pe suport, pe cînd

Scanned with OKEN Scanner

în cazul condensării pe strat izolator depus pe suport s-au obținut straturi policristaline sau amorfe. Chopra a ajuns astfel la concluzia că un rol de orientare îl au numai atomii superficiali ai suportului care acționează prin forțe de natură dipolară, cvadrupolară sau prin forțe de tip Van der Waals, asupra adatomilor adsorbiți.

Creșterea și coalescența germenilor de cristalizare constituie de asemenea stadii importante ale procesului de formare a stratului (v. și paragraful 5.1). Aceste stadii pot fi observate direct cu ajutorul microscopiei electronice (replici, transmisie sau emisie) [181 ÷ 183]. După cum s-a mai specificat, creșterea germenilor se face prin unirea la acești germeni a noi atomi care vin direct pe suport, sau care se difuzează dintr-un centru activ în altul pe suprafața suportului. Acest din urmă mecanism este preponderent în cazul germenilor de dimensiuni mici, pe cînd primul este propriu germenilor de dimensiuni mai mari care acoperă o mare parte din suprafața suportului. Viteza de creștere a germenilor depinde și de forma lor, precum și de unghiul de contact θ. Germenii plani trebuie să crească mai repede decît cei tridimensionali. Experiențele au confirmat rezultatele teoriei lui Hirth și Pound [184, 185], care arată că germeni cu orientarea [100] și cu un unghi de contact $\theta = 45°$ cresc cu o viteză mai mică decît germenii cu orientare [111] și $\theta \simeq 0°$, deși viteza de formare (apariție) a celor de primul tip este mai mare [13].

Unirea germenilor între ei, adică fenomenul de coalescență, conduce la apariția stratului propriu-zis, într-o formă incipientă, după care continuă creșterea stratului în grosime (v. și paragraful 5.1.). În majoritatea studiilor experimentale și teoretice care analizează acest stadiu al creșterii straturilor se remarcă faptul că, înaintea începerii coalescenței, între diferiți germeni de dimensiuni mărite apar punți sau segmente de legătură [187 ÷ 189]. În multe experiențe privind coalescența se menționează comportarea de „picături de lichid" a germenilor sau agregatelor de cristalizare observată prin microscopie electronică [14].

Pashley și col. [190, 191] nu au descoperit punți de contact între germeni, de aceea ei consideră coalescența ca o unire directă între particulele (sau agregatele) care vin în contact între ele, similar coalescenței picăturilor de lichid ce se ating. Evident, în acest caz un rol important trebuie să-l joace forțele de tensiune superficială și valoarea energiei libere a condensatului. Comportarea de picături de lichid a germenilor a căror coalescență conduce la formarea stratului este posibilă datorită deplasării prin difuzie a adatomilor pe suprafață [181]. Rolul difuziei superficiale sub acțiunea forțelor de tensiune superficială în formarea germenilor și coalescența lor vine în sprijinul teoriei termodinamice (v. formula 5.1.17) și mai puțin în sprijinul teoriei lui Walton și Rhodin (proprie germenilor formați din 2 — 3 atomi). În acest caz chiar agregate subcritice mari, tridimensionale, cu diametre pînă la 200 Å ajung repede în stare de echilibru luînd o orientare corespunzătoare minimului energiei superficiale. Avînd în vedere cele arătate se poate presupune că formarea punților este posibilă pentru anumite substanțe și pentru anumite condiții de creștere, pe cînd în alte situații mecanismul coalescenței este cel descris de Pashley și col. (al picăturilor de lichid). Dacă în primele stadii ale apariției germenilor teoria lui Walton și Rhodin este aplicabilă în majoritatea cazurilor, apoi în stadiul de coalescență al agregatelor mari de adatomi, formate datorită difuziei superficiale a atomilor, este aplicabilă mai degrabă teoria termodinamică.

Fenomenul de nuclearizare (apariția și creșterea germenilor de creștere) și condițiile de creștere au fost recent studiate de Routledge, Stowell și Hutchinson într-o

[13] Date suplimentare privind creșterea germenilor cu diferite orientări, sau a maclelor și altor defecte sînt oferite de lucrările [20, 21, 22, 83, 186].

[14] V. și capitolul 3.

Scanned with OKEN Scanner

serie de lucrări de sinteză, folosind în acest scop calculatoarele electronice pentru simularea proceselor de creștere în straturile subțiri [213 ÷ 215]. Modelul propus de autori [213 ÷ 215] constituie o variantă perfecționată a modelelor Walton-Rhodin [31 ÷ 34] și Lewis-Campbell [36, 37].

După cum s-a mai precizat, caracteristicile viitorului strat sînt determinate încă din primele stadii de creștere și anume, încă de la apariția și creșterea germenilor, ele depinzînd de forme, de orientarea și densitatea acestora, de coalescența lor. Evident aceste caracteristici depind de parametrii proprii ai substanței și suportului, precum și de condițiile de obținere a straturilor, care vor fi analizate în paragraful următor [20 ÷ 22, 83, 184, 185].

5.5.2. *Dependența structurii straturilor subțiri de condițiile de obținere*

5.5.2.1. Rolul naturii, stării suprafeței și temperaturii suportului

După cum au arătat numeroase cercetări experimentale și teoretice, natura și starea suprafeței suportului pe care se depune stratul subțire prezintă o importanță deosebită pentru structura și proprietățile fizice ale stratului. În funcție de natura și starea suprafeței suportului se pot obține straturi monocristaline (cu un număr destul de mare de defecte), policristaline sau chiar amorfe; se presupune desigur că temperatura suportului este suficient de ridicată pentru a obține faza cristalină, faza amorfă putînd apare în cazul cînd suprafața suportului conține oxizi, urme de acizi grași etc. sau un număr apreciabil de defecte (v. și cap. 3). Influența stării de curățenie a suprafeței suportului asupra structurii viitorului strat a fost studiată în numeroase lucrări [43, 192 ÷ 194]. În cazul suporturilor insuficient curățate de acizi grași, sau insuficient degazate în vid sau prin alte procedee, se obțineau straturi ale căror cristalite conțineau un mare număr de defecte structurale (planșa VI, a). În planșa VI, este ilustrată clar această consecință în cazul straturilor subțiri de PbTe obținute de Spînulescu și col. pe suporturi de sticlă încălzite la aceeași temperatură, pe suport murdar (planșa VI, a) și respectiv pe suport curat și degazat în vid (planșa VI, b) [194].

Rolul impurităților și neregularităților suprafeței suportului [84, 92, 133 ÷ 135] a fost de asemenea bine ilustrat în capitolul de față. În acest sens trebuie subliniată importanța faptului, pentru structura viitorului strat, dacă suprafața suportului a fost contaminată sau nu cu molecule de aer sau de alte tipuri de gaze reziduale sau impurități. Ca exemple de experiențe de acest fel pot fi menționate cele efectuate de Matthews și col. [143, 144] și Ino și Sumner [195, 196], pentru straturi de Au depuse pe NaCl. În aceste experiențe s-a constatat că numărul de germeni cristalini este cam de două ori mai mare în cazul suporturilor contaminate cu molecule de aer, ceea ce arată clar influența impurităților asupra formării germenilor și implicit a straturilor subțiri. [15]

În ceea ce privește natura suportului este îndeobște admis că suporturile cu structură cristalină (cristale ionice, semiconductori, metale, mică etc.) facilitează apariția straturilor heteroepitaxiale. În cazul autoepitaxiei suportul trebuie să fie de aceeași natură și eventual cu aceeași orientare și tip de rețea, cu cea a stratului epitaxial; bineînțeles, este necesară realizarea condițiilor de creștere epitaxială (temperatură ridicată a suportului, absența defectelor sau impurităților pe suprafața suportului, suprasaturare cu atomi ai substanței depuse etc.).

[15] Experiențe similare au fost efectuate de Robbins și Rhodin [197], Young [198], Faust [199], Phillips [200] etc.

Scanned with OKEN Scanner

Suporturile amorfe conduc, în general, la formarea straturilor policristaline sau chiar amorfe. În condiții deosebit de îngrijite de condensare se pot obține straturi heteroepitaxiale cu orientări foarte bune [201 ÷ 204] sau chiar straturi cu structură apropiată de cea a monocristalului [194, 201]. După cum s-a menționat în capitolele precedente și în special în capitolul trei, cel mai important rol în procesul de condensare îl are însă temperatura suportului sau temperatura de condensare [79 — 82, 204 ÷ 206].

Pentru depuneri în vid, temperaturile scăzute ale suportului conduc la apariția structurii amorfe în cazul Ge, Si, Te, Se etc., sau a structurii policristaline în cazul multor compuși semiconductori de tipul A^{IV}, B^{VI}, $A^{IV}B^{VI}$ etc. Evident, apariția acestor faze cristaline depinde și de alte condiții experimentale cum sînt temperatura de evaporare, gradul de vid și natura gazului din incintă, tehnologia adoptată (evaporare, pulverizare etc.). După cum s-a arătat în paragraful 3.5, obținerea unor straturi amorfe, de mare aplicabilitate practică, reclamă unele condiții speciale iar uneori necesită scăderea temperaturii suportului la 77°K sau chiar mai mult.

Gradul de cristalizare crește odată cu creșterea temperaturii de condensare, deoarece, cu creșterea temperaturii suportului, crește mobilitatea adatomilor, aceștia ocupînd mai repede pozițiile corecte în viitoarea rețea și, totodată, este asigurată energia necesară formării rețelei cristaline și creșterii stratului. Pe suporturi adecvate și în condiții de epitaxie, odată cu depășirea „temperaturii de prag", sau temperaturii de creștere epitaxială, straturile pot fi obținute cu structură mozaicată sau chiar monocristalină (v. cap. 3 și [207 — 209]. Evident, după cum s-a precizat în capitolul 3, temperatura de creștere epitaxială este condiționată de viteza de depunere, de starea suportului (impurități) și mai ales de presiunea gazelor din incintă [210 ÷ 212].

Spînulescu [43, 194, 221 ÷ 222], precum și Dima și col. [219, 220] au studiat sistematic modul de creștere a gradului de cristalizare a straturilor unor compuși binari semiconductori, în funcție de creșterea temperaturii suportului. În planșa VI, c—g este redată dependența de temperatura suportului a structurii cristaline a straturilor subțiri de ZnTe obținute prin evaporare în vid. Se observă că telurura de zinc se obține sub formă policristalină pe suporți răciți chiar la 77 ÷ 80°K (planșa VI, c); este adevărat, dimensiunile cristalitelor în aceste straturi sînt foarte mici (15 ÷ 50 Å), iar rețeaua lor conține un număr mare de defecte (pe roentgenograma respectivă se reliefează un număr foarte mic de linii de difracție).

Odată cu ridicarea temperaturii suportului pînă la 30 ÷ 40°C se observă o ușoară îmbunătățire a structurii straturilor. Intensitatea și claritatea liniilor de difracție cresc cu creșterea temperaturii suportului, astfel încît pentru suporturi încălzite la 170 ÷ 200°C, pe roentgenograme se pot deosebi suficiente linii caracteristice rețelei cubice a telururii de zinc (planșa VI, e). Straturile obținute pe suporturi încălzite pînă la 200 ÷ 270°C au o structură relativ ordonată, în cristalele lor predominînd doar un anume tip de defecte (planșa VI, f). După cum au arătat numeroase lucrări [216 ÷ 219] este vorba de defecte de aranjare a planelor cristaline în rețea. Prezența acestor defecte este reliefată prin apariția unor linii largi și difuze pe roentgenogramele respectivelor straturi, dispuse *selectiv* între liniile de intensitate și claritate normală. Conform lucrărilor [216 ÷ 219] indicii unor asemenea linii slabe trebuie să satisfacă egalitatea

$$h - k = 3n, \quad n = 0, 1, 2, 3, \ldots, \qquad 5.5.11$$

Scanned with OKEN Scanner

h și k fiind indicii Miller pentru rețeaua hexagonală [216]. După cum se vede din planșa VI, pe roentgenogramele straturilor subțiri de ZnTe, asemenea linii difuze și slabe dispuse selectiv sînt 222, 400, 440, 620, 533 și altele (planșa VI f), pentru temperaturi mai joase ale suportului (40 ÷ 100°C) aceste linii nici nu apar pe roentgenogramă (planșa VI, d). Rezultate similare au fost obținute și pentru straturile subțiri ale altor compuși semiconductori binari de tipul $A^{II}B^{VI}$ [218, 219, 220, 223, 224] sau $A^{IV}B^{VI}$ [194] etc.

Dacă temperatura crește pînă la 300 ÷ 350°, atunci liniile slabe și difuze, distribuite între liniile de intensitate și claritate obișnuite, devin clare și precise, ceea ce indică dispariția majorității defectelor de aranjare despre care s-a vorbit anterior. După cum arată roentgenogramele, structura cristalină a straturilor obținute pe suporturi încălzite pînă la 390 ÷ 400°C este perfectă, ea fiind identică cu structura etalon (planșa VI, g). Este vorba desigur despre structura internă a cristalitelor care formează stratul policristalin. Mărimea acestor cristalite și gradul lor de orientare mai depind și de natura și temperatura suportului. Spînulescu [43, 194, 221, 222]. Dima și col. [219, 220], Holt [225], Chopra [20], Palatnick [21], Sloope și Tiller [169 ÷ 172] etc., au studiat sistematic modul de creștere a gradului de cristalinicitate la semiconductori simpli sau compuși, metale și substanțe feromagnetice. După cum au arătat cercetările efectuate pentru substanțe binare de tipul $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ etc., odată cu ridicarea temperaturii suportului (și modificarea altor condiții experimentale) se schimbă nu numai structura cristalină a stratului ci și proprietățile mecanice, optice, electrice, precum și alte caracteristici ca de exemplu culoarea, aderența la suport, densitatea stratului etc. Dimensiunile cristalitelor și gradul lor de orientare cresc cu creșterea temperaturii suportului [43, 194, 203, 223]. De regulă în cazul compușilor semiconductori binari de tipul $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ se observă textura [111], mai rar textura [100] sau alte orientări (v. planșele II, III și IV, c, d, e). Unghiul de deschidere al texturii cristalitelor cubice variază între 8° și 50°, scăzînd cu creșterea temperaturii stratului (planșa II, c și d). Același lucru se observă și pentru straturile conținînd cristalite cu structură hexagonală (planșa II, f—h) sau cu alte tipuri de modificații structurale. După cum s-a mai precizat, uneori în straturile subțiri pot apare concomitent două sau mai multe tipuri de orientări (planșa II, e).

Este important de menționat faptul că, în cazul multor materiale, în special în cazul compușilor semiconductori, creșterea excesivă a temperaturii suportului conduce la dezorientarea cristalitelor inițial orientate; acest fenomen poate fi provocat de impuritățile nestoechiometrice care apar ca urmare a disocierii parțiale a stratului pe suportul puternic încălzit [43, 194].

Dimensiunile cristalitelor din straturile subțiri mai depind și de temperatura suportului, de natura substanței și de alți parametri. Aceste dimensiuni cresc odată cu creșterea temperaturii suportului sau prin recristalizare. Pentru metale greu fuzibile dimensiunile cristalitelor variază între 15 și 500 Å pe cînd pentru compuși semiconductori ca InSb, CdS, ZnTe, CdSe, PbTe etc. ele pot crește de la 10^{-6} cm, pentru temperaturi mici ale suportului, pînă la $10^{-3} \div 10^{-2}$ cm, pentru temperaturi ridicate ale suportului (300 ÷ 800°C). Creșterea dimensiunilor cristalitelor de ZnTe în funcție de temperatura suportului este ilustrată în planșa III. O bună analiză a dependenței cu temperatura a dimensiunilor cristalitelor și a structurii straturilor subțiri de ZnS a fost făcută de Șalimova, Morozova, Karetnikov și Dmitriev folosind tehnica microscopiei electronice și difracției de electroni [224].

Scanned with OKEN Scanner

5.5.2.2. Influența temperaturii (vitezei) de evaporare, presiunii din incinta de lucru, grosimii straturilor, tratamentelor termice ale probelor etc. asupra structurii lor cristaline.

Dimensiunile cristalitelor, natura și densitatea defectelor, gradul de cristalizare și orientare a cristalitelor în straturile subțiri depind de temperatura, natura, starea de curățenie și tratamentul suportului în mod diferit dacă se schimbă celelalte condiții de obținere a probelor și în special temperatura de evaporare și presiunea din incinta de lucru.

După cum s-a arătat în capitolul 3 structura straturilor subțiri epitaxiale depinde esențial de temperatura de evaporare și implicit de viteza de condensare. În ceea ce privește creșterea epitaxială există valori optime ale vitezei de evaporare, pentru care se obțin cele mai bune straturi epitaxiale [227 ÷ 230]. Pentru a se evita abateri mari ale compoziției straturilor acestor materiale de la cea stoechiometrică, se apelează la metoda celor trei temperaturi [231 ÷ 234], sau la metoda evaporării instantanee (Flasch Evaporation). În scopul prevenirii disocierii termice a compusului, se apelează uneori la temperaturi reduse de evaporare, deci pentru viteze mici de ordinul a 2 ÷ 10 Å/s; deci straturi de compoziție apropiată de cea stoechiometrică și cu o structură bună se pot obține pentru viteze extreme de evaporare (foarte mici sau foarte mari).

Impuritățile nestoechiometrice pot influența mult structura cristalină, ca și alte proprietăți ale stratului, de aceea reglarea gradului de disociere a substanței în timpul evaporării, deci și a temperaturii de evaporare, prezintă o deosebită importanță. Uneori una din componente poate forma o fază cristalină independentă care poate coexista cu substanța de bază, cum este cazul stibiurii de indiu de exemplu, pentru care, în multe cazuri, se obțin straturi a căror compoziție este de forma InSb + In [239] sau InSb + Sb [240].

După cum au arătat numeroase cercetări, numărul centrelor de condensare, dimensiunile cristalitelor, gradul de cristalizare și de orientare a cristalitelor, precum și alți parametrii ai stratului, depind de energia cinetică a particulelor incidente, deci și de temperatura de evaporare a substanței. Această energie poate fi modificată (mărită) prin folosirea tehnicii pulverizării catodice sau alte tehnici speciale [189, 241, 242], precum și prin varierea presiunii gazelor din incintă. Astfel, prin mărirea presiunii gazului inert (argonului) din incinta de evaporare, are loc creșterea numărului de ciocniri ale particulelor fasciculului de substanță cu moleculele de gaz și, implicit, rezultă o scădere a energiei cinetice a atomilor (moleculelor) de substanță evaporată; în acest caz se constată o micșorare a dimensiunilor medii ale grăunților cristalini din straturile depuse în aceste condiții [243]. Este clar că prin scăderea energiei cinetice a particulelor incidente, scade mobilitatea lor pe suprafața suportului, scăzînd astfel și posibilitățile de formare a straturilor cu structură cristalină bună. Această influență scade cu creșterea grosimii stratului, cînd numărul de germeni de creștere este aproximativ constant. Continuitatea stratului se obține mult mai repede în cazul straturilor depuse prin pulverizare catodică, decît prin evaporare termică. În acest caz o influență importantă o au și acțiunile electrostatice dintre diferiți germeni cristalini, precum și alte condiții experimentale.

Pentru ilustrarea influenței presiunii gazelor reziduale din incintă, în planșa VI, h și i, sînt redate roentgenograma unui strat de PbTe obținut prin evaporare termică în vid pentru o presiune de $2 \cdot 10^{-2}$ torr și roentgenograma unui strat de PbTe obținut pentru un vid mult mai bun, și anume pentru $4 \cdot 10^{-5}$ torr [194]. Tot în lucrarea [194], precum și în [43], se fac considerații referitoare la temperatura

Scanned with OKEN Scanner

de evaporare a substanței, arătîndu-se că structura stratului se îmbunătățește cu creșterea temperaturii evaporatorului; în urma atingerii unei temperaturi optime de obținere a unei bune structuri a stratului, creșterea în continuare a temperaturii de evaporare conduce la înrăutățirea structurii și a gradului de orientare a cristalitelor, ca urmare a intensificării procesului de disociere și a distrugerii ordinii cristaline sub „bombardamentul" particulelor incidente [43, 194].

5.5.2.3. Natura substanței și a gazelor reziduale

Influența gazelor reziduale asupra structurii cristaline a mai fost evidențiată și în capitolele precedente. La creșterea epitaxială prezența urmelor de oxigen sau a altor gaze reactive conduce la modificări importante ale parametrilor de creștere (temperatura de epitaxie, viteza de creștere, natura și numărul defectelor), iar uneori poate împiedica complet creșterea epitaxială [244, 245].

În cazul pulverizării catodice natura și presiunea gazelor reziduale au o importanță hotărîtoare pentru structura și alte proprietăți fizice ale viitorului strat. Prin pulverizare catodică se obțin straturi cu o cantitate mare de impurități, din cauza adsorbției gazelor activate. Pentru a evita acest fapt se apelează la variante perfecționate de pulverizare, și anume la pulverizarea în plasmă de înaltă frecvență (v. paragraful 2.2), în cîmpuri electrice sau magnetice etc. Dimpotrivă, la obținerea oxizilor, nitrurilor etc. prin pulverizare reactivă, este indicată prezența, într-o concentrație optimă, a gazului folosit în reacție (oxigen, azot etc.).

Natura substanței folosite determină formarea unor straturi subțiri cu caracteristici și proprietăți specifice. Mulți cercetători au căutat anumite corelații între structura stratului și proprietățile care țin de natura materialului inițial, cum ar fi temperatura de topire, cea de fierbere, densitatea, legăturile chimice etc. După cum au arătat cercetările experimentale făcute de Levinstein [246] și alți cercetători, în ceea ce privește dependența structurii de temperatura de topire, substanțele pot fi împărțite în trei grupe principale[16]:

1) Elemente cu temperatura de topire mai mare de 1900°C, de exemplu W, Ir, Ta, Rh etc; ca excepție, în această grupă sînt înglobate Si și Ge. Experiențele de difracție de electroni au evidențiat că straturile acestor elemente conțin cristalite foarte mici (10 ÷ 15 Å), fără orientare preferențială față de suport.

2) Elemente cu temperatura de topire cuprinsă între 650 și 1900°C, de exemplu Au, Cu, Fe, Be etc.; tot în această grupă sînt înglobate sub formă de excepție Pb și Sn. Cristalele straturilor subțiri ale acestor substanțe nu au orientare preferențială, însă cristalitele lor sînt mai mari decît cele ale primei grupe.

3) Elemente cu temperatura de topire mai mică de 650°C sînt repartizate în cea de-a treia grupă (Sb, Cd, Te, Zn, In și altele). Cercetările electronografice arată că straturile subțiri ale acestor elemente sînt constituite din cristalite mari, orientate preferențial față de suprafața suportului.

Datorită gradului diferit de mobilitate a adatomilor pe suprafața suportului, influența vitezei de evaporare asupra straturilor subțiri este diferită pentru diversele grupe de elemente. După cum au arătat cercetările, pentru substanțele din grupa a III-a (cu temperaturi de topire joase), timpul de migrație a adatomilor pe suport este mult mai mare decît cel pentru substanțele cu temperaturi de topire ridicate. Astfel se explică, de exemplu, de ce straturile subțiri de cadmiu și zinc (grupa a III-a) nu pot să se formeze la viteze mici de evaporare pe cînd la viteze mari de evaporare ele se formează ușor [43, 247]. Probabilitatea de reevaporare de pe su-

[16] Desigur, se presupune că suportul nu era supus unei încălziri prealabile.

Scanned with OKEN Scanner

portul fierbinte este mult mai mare pentru elementele cu timp mai lung de migrație a adatomilor pe suport, de aceea temperatura critică pentru metale ca Zn, Cd, Mg este destul de scăzută. Temperatura critică crește cu creșterea vitezei de evaporare (v. și cap. 1).

În cazul depunerii în vid a substanțelor binare sau a aliajelor pot apare abateri însemnate ale compoziției straturilor de la compoziția stoechiometrică. Dependența structurii cristaline și implicit a proprietăților fizico-chimice ale compușilor, de abaterea de la compoziția stoechiometrică, a fost studiată în detaliu de Spînulescu [43, 203, 221, 222, 252, 253], precum și de alți cercetători [247 ÷ 251]. În cele ce urmează, vor fi redate succint principalele rezultate ale cercetărilor efectuate de Spînulescu asupra unor compuși binari în special de tipul $A^{II}B^{VI}$ (ZnTe, CdTe, CdS, ZnS) etc.

În cazul telururii de zinc, de exemplu, s-a constatat că probele obținute cu surplus de telur sînt constituite exclusiv numai din cristale cu structură cubică (planșa VI, c), la fel ca probele obținute în condiții normale, fără adăugare de telur [17].

Introducerea în strat, în timpul cristalizării, a unei mari cantități de telur (evaporată din cuptoraș separat), duce numai la înmulțirea numărului de defecte în cristale. Dacă, însă, odată cu ZnTe, se evaporă zinc dintr-un cuptoraș separat, atunci tabloul structural al stratului subțire se modifică radical; pe lîngă cristalele cubice în straturile subțiri de ZnTe, atunci cînd se adaugă, prin evaporare, zinc metalic, se formează o cantitate mare de cristale cu structură hexagonală (planșa VII, a) [43]. Rezultate similare au fost obținute de autor pentru CdTe [252], precum și pentru alte substanțe binare [253, 254].

Aceste rezultate pot fi explicate luîndu-se în considerare faptul că ionii metalici (cationii), avînd o rază ionică relativ mică (de exemplu, zincul, cadmiul), exercită o puternică acțiune de polarizare asupra anionilor, care au raze mari, constituind oarecum un „schelet" atomic al compusului semiconductor [255]. Creșterea sau scăderea cantității de ioni metalici în germenii cristalini duce la o mare variație a intensității și direcției forțelor de polarizare care acționează asupra anionilor în momentul formării și creșterii cristalitelor. Ca rezultat al acestei acțiuni apar posibilități de formare și creștere a cristalelor care pot avea diferite forme structurale [43, 221, 222, 252, 253, 256, 257].

Experiențele au arătat că faza cu structură hexagonală apare numai la temperaturi ridicate (în general peste 250°C) ale suportului și în condiții de vid (sau gaz inert) bine determinate. Evident, în toate cazurile se presupune evaporarea ZnTe concomitent cu Zn. Creșterea temperaturii suportului de la 230 ÷ 250°C pînă la 450 ÷ 480°C, duce la creșterea cantității de cristale hexagonale în straturile subțiri de ZnTe, temperatura optimă pentru care se obțin numai cristale hexagonale fiind cuprinsă între 440 și 475°C (planșa VII, a). Încălzirea suportului pînă la temperaturi mai mari de 500°C duce la scăderea bruscă (pînă la 0%) a fazei hexagonale. Evident, în cazul altor compuși binari, temperaturile optime de formare a structurii hexagonale sînt altele, ca de exemplu 350 ÷ 390°C pentru CdTe [252], 340°C pentru ZnSe [219] etc.

Ponderea fazei hexagonale în straturile subțiri ale compușilor binari depinde și de natura și presiunea gazelor din volumul de lucru. În cazul ZnTe și CdTe presiunea optimă este de $\sim 10^{-2}$ torr, iar pentru ZnSe de cca 10^{-3} torr [219]. Cele mai bune rezultate se obțin în atmosferă de argon, ceea ce înseamnă că formarea structurii hexagonale este influențată de gradul de dispersare al fasciculului atomo-

[17] Este de notat faptul că ZnTe și CdTe se cristalizează în mod normal cu vacanțe de metal, adică cu telur în plus.

Scanned with OKEN Scanner

molecular și moderare (a energiei particulelor) de către moleculele gazului prezent în incintă la o presiune relativ mare [43, 256].

După cum au arătat cercetările electronografice și roentgenografice, ponderea fazei hexagonale este mare numai în straturile a căror grosime este mai mare de 2 — 3μ. Peliculele foarte subțiri de ZnTe, CdTe etc. conțin de regulă cristale cubice. Temperatura de evaporare a compusului de bază și a metalului de asemenea influențează ponderea fazei hexgonale. Astfel, temperatura optimă de evaporare a ZnTe, pentru care se obțin procente mari ale fazei hexagonale, este de 750 ÷ 850°C, iar temperatura optimă de evaporare a zincului de 560 ÷ 600°C. În cazul CdTe temperatura optimă de evaporare a compusului este între 750 și 800°C, iar a cadmiului între 320 și 350°C [252, 248, 249]. Pentru ZnSe, CdS, CdSe etc. temperaturile optime de evaporare diferă, variind între limite apropiate de cele arătate mai sus.

Ponderea fazei hexagonale în straturile subțiri ale compușilor depinde și de distanța evaporator-suport, de unghiul de înclinare al suportului față de fasciculul incident, de natura și starea suportului etc. În cazul ZnTe și CdTe trebuie precizat că în condițiile optime de creștere descrise mai sus, dacă nu se evaporă metal pentru completarea vacanțelor și implicit apropierea de compoziția stoechiometrică, se obțin cristale cu structură cubică; dacă în aceleași condiții odată cu substanța de bază se evaporă metal (dintr-un evaporator alăturat) se obțin straturi cu cristale hexagonale [43].

Din cele de mai sus rezultă clar influența compoziției materialului asupra dimorfismului (sau polimorfismului [258]) compușilor binari și aliajelor. În cazul compușilor semiconductori binari descriși, aspectele acestei influențe și condițiile precise de creștere a straturilor cu cristale de structuri predominante au fost bine stabilite, deși unii autori [259] consideră cauzele acestor fenomene mult mai complexe. Evident, complexitatea fenomenelor nu poate fi negată, dar rezultatele obținute de autorul lucrării de față, descrise anterior, dovedesc cu prisosință posibilitatea dirijării structurii straturilor și implicit a proprietăților lor fizice [43, 253, 256].

5.5.2.4. Evaporarea pe suport înclinat, în cîmpuri electrice, magnetice, sau de radiații

După cum s-a arătat, structura cristalină și proprietățile straturilor subțiri sînt determinate în mare măsură de condițiile de obținere, deci de tehnologia adoptată (evaporare, pulverizare, depunere electrochimică etc.) și de modificările sau perfecționările aduse tehnologiilor respective. Pe lîngă multitudinea parametrilor experimentali care pot fi modificați (vezi paragrafele precedente), în cazul evaporării termice în vid au fost adoptate condiții speciale de creștere, cum ar fi evaporarea în cîmpuri electrice sau magnetice, evaporarea pe suport înclinat etc.

Pentru obținerea unei anizotropii a grosimii, structurii și proprietăților fizice ale straturilor subțiri, s-a apelat la *evaporarea pe suport înclinat* față de fasciculul incident în cîmp magnetic. Creșterea anizotropică a straturilor metalice a fost însoțită de apariția anizotropiei proprietăților magnetice [260], mecanice [261], creșterea absorbției optice [262] etc. În același timp suprafața efectivă a straturilor anizotrope depuse pe suport înclinat devine mai mare datorită creșterii gradului de „rugozitate" prin formarea unor cristalite alungite și înclinate de-a lungul direcției de evaporare [263]; totodată se constată o creștere rapidă a grosimii critice (pentru care apare saltul brusc al valorii rezistenței electrice, v. cap. 6), ca urmare a creșterii gradului de aglomerare a germenilor pe strat [20, 43, 241]. Creșterea gradului de

Scanned with OKEN Scanner

aglomerare a germenilor și apariția cristalitelor alungite în cazul evaporării pe suport înclinat, este pusă în evidență cu ajutorul microscopului electronic. Aceste forme morfologice și anizotropia proprietăților se datoresc faptului că, prin evaporare pe suport înclinat, crește componenta longitudinală a vitezei adatomilor care migrează pe suport, deci crește mobilitatea lor, și, în consecință, apar direcții de creștere preferențială. Experimental, însă, s-a constatat că această creștere a mobilității nu accentuează anizotropia dacă se mărește temperatura suportului. Într-adevăr, straturile de aluminiu depuse pe suport înclinat de sticlă, de NaCl etc. la temperaturi joase ale suportului prezentau o anizotropie însemnată pe cînd pentru temperaturi înalte ale suportului anizotropia straturilor de Ag, Au, etc. era destul de slabă chiar pentru unghiuri mari (pînă la 80°) de înclinare a suportului față de fasciculul incident [241, 264, 265]. Rezultate asemănătoare s-au constatat pentru straturi de Si pe sticlă, pentru straturi de nichel, paladiu, permaloi [265, 266], ca și pentru straturi ale compușilor semiconductori [43, 219, 258, 267, 272].

Spînulescu [43] și Dima [219, 258] au obținut straturi subțiri de ZnTe, CdTe și respectiv ZnSe, pentru diferite valori ale unghiului format de fasciculul incident cu suprafața suportului. Experiențele au fost făcute pentru studiul modului în care se modifică compoziția stratului și distribuția condensatului, cu scopul de a stabili modalități de obținere a diferitelor modificații structurale cu proprietăți electrofizice adecvate. Folosind această metodă Dima a reușit să obțină straturi subțiri de ZnSe cu cristale hexagonale, fără a apela la evaporări suplimentare de metal [219, 258]. Evident, folosind metoda suportului înclinat, compoziția stratului varia de-a lungul suportului în sensul îmbogățirii în metal în anumite regiuni ale acestuia. Totodată, datorită presiunii mai reduse în incintă ($\sim 10^{-3}$ torr) puteau fi obținute straturi cu cristale hexagonale de ZnSe sau CdTe cu o structură cristalină mai bună (planșa VII) [219]. Prin experiențele de evaporare pe suport înclinat făcute, Dima a descoperit o nouă modificație structurală pentru ZnSe și anume așa-numita *structură intermediară*. Acest fapt este pus în evidență prin apariția unor linii de difracție largi, caracteristice acestei structuri (neaparținînd nici structurii cubice nici celei hexagonale) (planșa VII, d) [219].

Evaporarea pe suport înclinat prezintă mare importanță pentru obținerea și explicarea așa-numitului efect fotovoltaic anomal descoperit în straturile subțiri ale multor substanțe (v. cap. 7). După unii autori acest efect se datorește apariției unor microregiuni de structuri cubice alternative cu hexagonale, care pot fi asimilate unor microjoncțiuni *p-n*; efectele fotovoltaice cumulate ale acestor joncțiuni dau naștere tensiunilor electrice ridicate care se observă în aceste straturi. În cazul compușilor binari în discuție (ZnTe, CdTe, ZnSe), apariția regiunilor cu structură hexagonală, alternînd cu cele cu structură cubică poate fi condiționată de abaterea de la stoechiometrie a compoziției stratului; prin dirijarea compoziției stoechiometrice se pot obține astfel microjoncțiuni cu efecte fotovoltaice însoțite de o micșorare a rezistenței stratului (în cazul evaporării suplimentare de metal), ceea ce se și observă exprimental [222].

În vederea îmbunătățirii structurii stratului depus, în multe experiențe se utilizează cîmpuri electrice, magnetice sau combinate. Pentru obținerea straturilor magnetice cu o axă de anizotropie magnetică se apelează la evaporarea straturilor respective în cîmp magnetic [273 ÷ 275].

Aplicarea unui cîmp electric de-a lungul stratului în timpul formării și creșterii sale îmbunătățește evident structura cristalină, datorită interacțiunii electrostatice dintre germeni și atomii (ionii) incidenți. După cum afirmă Chopra, care a depus Ag pe NaCl într-un cîmp longitudinal de 100 V/cm, cîmpul își manifestă influența și prin aplatizarea și lățirea germenilor de creștere, favorizînd astfel fenomenul de

Scanned with OKEN Scanner

coalescență [276, 277]. În acest mod apar cristalite orientate față de suprafața suportului (de NaCl) ceea ce conduce la formarea straturilor cu o textură foarte bună, spre deosebire de cazurile cînd nu se aplică cîmpul electric. Acest fapt a fost confirmat de numeroasele cercetări de microscopie electronică și difracție de electroni efectuate de Chopra și alți cercetători [276 ÷ 282].

După cum au arătat cercetările lui Paparoditis [280, 285] efectuate pe straturi de Ag_2Te, pentru anumite intensități ale cîmpului (în general nu prea mari) se observă creșterea dendritică a straturilor, cu orientarea ramurilor dendritice de la catod spre anod (fig. 5.33).

Este important de menționat rolul cîmpului electric continuu sau alternativ în creșterea epitaxială a compușilor semiconductori. După cum au observat mai mulți cercetători, aplicarea cîmpului electric (continuu) micșorează temperatura de epitaxie în cazul metalelor. Rezultate similare au fost obținute de Spînulescu pentru compuși semiconductori, cîmpul electric facilitînd creșterea orientată chiar pe suporturi amorfe [284].

Intensitatea cîmpului trebuie aleasă cu grijă în vederea găsirii valorii optime; în general creșterea intensității cîmpului duce la mărirea suprafeței „insulițelor" de adatomi și a vitezei de coalescență pînă la un anumit prag, după care poate avea loc distrugerea stratului prin efect Joule sau sub acțiunea arcelor electrice miniaturale care apar între insulițe. Chopra a explicat efectul cîmpului electric prin interacția dintre acest cîmp și germenii și agregatele de creștere încărcate electric sub acțiunea fasciculului incident și al potențialului suportului. Aplicarea cîmpului strică starea de echilibru a insulițelor (agregatelor) de adatomi, facilitînd astfel coalescența ca urmare a apariției gradienților de sarcini electrice. Un efect

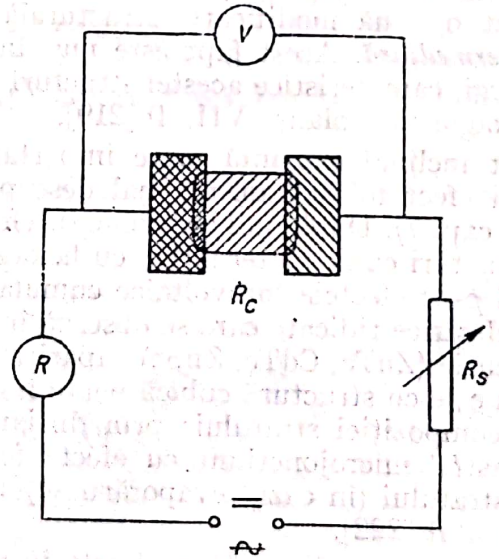


Fig. 5.33

similar trebuie să se observe și sub acțiunea radiațiilor ionizante (electronii, γ, α etc.) sau a radiațiilor electromagnetice, în special cele din domeniul ultraviolet. Efectul a fost confirmat prin experiențe de ionizare cu fasciculul electronic al microscopului electronic care servea și la observarea straturilor. De asemenea, coalescența apare mai devreme dacă suportul este în prealabil iradiat cu electroni [283]. După cum au arătat autorii [282], dacă se iradiază stratul în creștere cu

Scanned with OKEN Scanner

radiație a cărei lungime de undă corespunde benzii de absorbție a materialului stratului, creșterea are loc ca și cum temperatura suportului ar fi devenit mai ridicată. Acest efect poate fi datorit interacției dintre dipolii care apar în strat în urma absorbției radiației [282].

5.6. Iradierea straturilor subțiri. Tratamente termice

5.6.1. *Unele considerații teoretice*

Proprietățile electrofizice și în special proprietățile structurale ale straturilor subțiri sînt puternic influențate de radiațiile ionizante. Aceasta se explică prin apariția defectelor de radiație, natura și numărul cărora depinde de tipul și energia radiației, de durata și intensitatea de iradiere, de natura și starea cristalină a materialului, de „istoria" probei iradiate (modul de obținere și tratare) etc.

În urma iradierii straturilor subțiri metalice cu particule grele (protoni, neutroni etc. apar de regulă un număr mare de defecte care se pot aglomera dînd naștere la macrodefecte, adevărate gropi și fisuri în material, și transformarea locală sau totală în substanța amorfă. În general apariția defectelor în straturile subțiri comportă mecanisme similare celor din cazul monocristalelor sau materialelor masive, dar prezintă și particularități specifice care vor fi menționate mai departe. Acestea se referă mai ales la faptul că straturile subțiri avînd o grosime mică absorb o cantitate de radiații redusă și, ca atare, numărul defectelor create în straturi subțiri va fi mult mai mic decît în materiale masive.

Prin iradierea substanțelor solide cristaline, în rețea apar de regulă defecte reticulare conjugate de tip Frenkel; atomii situați în nodurile rețelei trec în interstiții în urma lor apărînd vacanțe. Defectele de iradiere încep să apară după ce a fost depășită energia de prag E_d care trebuie comunicată unui atom din cristal pentru ca acesta să fie smuls dintr-un nod și să ajungă într-un interstițiu [286].

În cazul iradierii solidului cu electroni rapizi, Vavilov a calculat energia E_A pe care o primește atomul dislocat dintr-un nod al rețelei, precum și numărul de atomi care au primit energia E_A [287]. În acest scop Vavilov a folosit legile de conservare

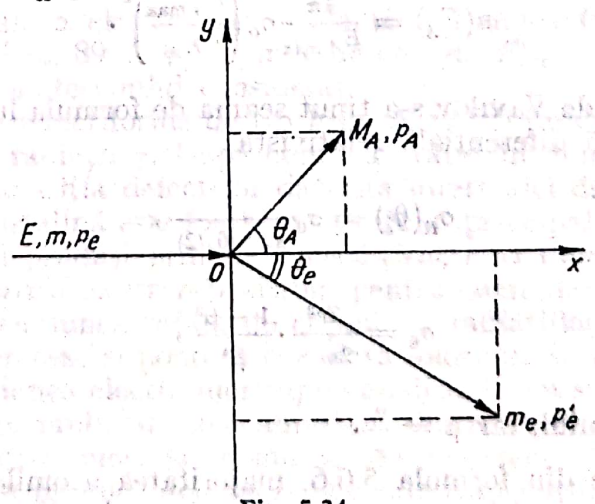


Fig. 5.34

a impulsului electronului (p_e) și atomului ciocnit (p_A) (fig. 5.34), precum și a energiilor, găsind că

$$E_A = \frac{p_A^2}{2M_A} = \frac{2p_e^2}{M_A} \sin^2 \frac{\theta_e}{2}. \qquad 5.6.1$$

Scanned with OKEN Scanner

Se observă (fig. 5.34) că $\theta_A = \frac{\pi}{2} - \frac{\theta_e}{2}$, deci $\sin^2 \frac{\theta_e}{2} = \cos^2 \theta_A$ și ca atare

$$E_A = E_{A\,\max} \cos^2 \theta_A, \tag{5.6.2}$$

unde cu $E_{A\,\max}$ s-a notat mărimea $\frac{2p_e^2}{M_A}$.

Ca rezultat al împrăștierii electronilor rapizi pe atomii rețelei cristaline o parte din atomi pot părăsi nodurile rețelei, primind energia cinetică E_A. Fie $n(E_A)\,\mathrm{d}E_A$ numărul de atomi care au primit energia cuprinsă în intervalul $(E_A, E_A + \mathrm{d}E_A)$, sub acțiunea unui flux-unitate de electroni incidenți. În acest caz se poate scrie [287, 288]

$$n(E_A)\,\mathrm{d}E_A = 2\pi\sigma_e(\theta_e) \sin \theta_e\,\mathrm{d}\theta_e, \tag{5.6.3}$$

unde

$$\sigma_e(\theta_e) \sin \theta_e\,\mathrm{d}\theta_e = \sigma(\theta_A) \sin \theta_A\,\mathrm{d}E_A. \tag{5.6.4}$$

Cu $\sigma(\theta_A)$ s-a notat secțiunea transversală diferențială care caracterizează probabilitatea ca impulsul primit de atom să fie orientat sub unghiul θ_A în raport cu axa ox, iar cu $\sigma(\theta_e)$ secțiunea transversală diferențială de împrăștiere (deviere) a electronului sub unghiul θ_e.

Din 5.6.2 rezultă că $\mathrm{d}E_A = \frac{1}{2} E_{A\,\max} \sin \theta_A\,\mathrm{d}\theta_A$. Atunci, înlocuind în 5.6.3 și ținînd seama de 5.6.4 se obține

$$n(E_A) = \frac{4\pi\sigma_e(\theta_e)}{E_{A\,\max}} \cdot \frac{\sin \theta_e\,\mathrm{d}\theta_e}{\sin \theta_A\,\mathrm{d}\theta_A} = \frac{4\pi}{E_{A\,\max}} \sigma(\theta_A). \tag{5.6.5}$$

Vavilov [287] dă expresia lui $\sigma(\theta_A)$ în funcție de $\sigma_e(\theta_e)$, care, înlocuită în 5.6.5, conduce la expresia finală pentru numărul de atomi ciocniți care primesc energia E_A:

$$n(E_A) = \frac{4\pi}{E_{A\,\max}} \sigma_0 \left(\frac{E_{A\,\max}}{E_A}\right)^2. \tag{5.6.6}$$

În calculele făcute de Vavilov s-a ținut seama de formula lui Rutherford pentru secțiunea transversală diferențială relativistă

$$\sigma_R(\theta_e) = \sigma_0 \frac{1}{\sin^4 (\theta_e/2)}, \tag{5.6.7}$$

unde

$$\sigma_0 = \frac{Ze^2}{2mc^2} \cdot \frac{1 - \beta^2}{\beta^4}, \tag{5.6.8}$$

Z fiind sarcina nucleului, iar $\beta = \frac{v}{c}$.

După cum se vede din formula 5.6.6, majoritatea atomilor ciocniți primesc o energie relativă mică; acest fapt se constată și din curba distribuției după energiile transmise atomilor de germaniu în urma iradierii cu electroni rapizi (fig. 5.35) [287]. Din figura 5.35 reprodusă după [287], se vede că atît pentru electronii de 1,5 m MeV, cît și pentru cei cu o energie inițială dublă, majoritatea defectelor, apar cînd, prin ciocnire, se transmite atomilor (de Ge) o energie nu mai mare de 50 ÷ 70 eV.

Scanned with OKEN Scanner

Defectele de tip Frenkel pot apare în toate ciocnirile pentru care unghiurile θ_A au valori cuprinse între $\theta_A = 0$ (ciocnire frontală) și $\theta_{A\,max}$, determinat din condiția $E_A \lesssim E_d$. Ținînd seama de relația 5.6.2, rezultă că $E_d = E_{A\,max} \cos^2 \theta_{A\,max}$, sau

$$\cos \theta_{A\,max} = \left(\frac{E_d}{E_{A\,max}}\right)^{1/2}. \qquad 5.6.9$$

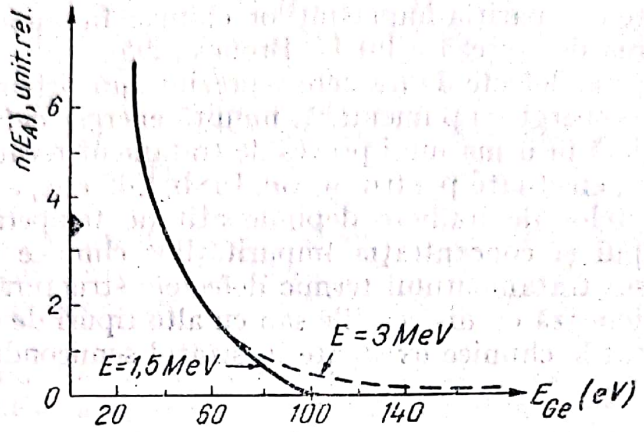


Fig. 5.35

Probabilitatea de apariție a defectelor de tip Frenkel poate fi caracterizată prin secțiunea transversală macroscopică Σ_d, care se poate calcula în ipoteza că în fiecare act de ciocnire însoțit de transmisia energiei $E_A > E_d$ (unui atom) apare un defect Frenkel. În cazul straturilor subțiri în care energia ΔE pierdută de electronii incidenți este suficient de mică ($\Delta E \ll E$) numărul de defecte, N_d apărute în urma bombardării cu un fascicul de Φ electroni pe 1 cm^2, va fi dat de produsul dintre secțiunea transversală $\Sigma_d(E)$, fluxul de electroni Φ și numărul N de atomi dintr-un centimetru cub

$$N_d = \Sigma_d(E)\, N\Phi, \qquad 5.6.10$$

E fiind energia inițială a electronilor incidenți. Secțiunea transversală Σ_d calculată în diferite lucrări [2, 89, 290] depinde de energia $E_{A\,max}$ și de energia de prag E_d care este proprie materialului considerat.

Defecte structurale punctiforme de tip Frenkel pot fi produse și prin iradierea straturilor subțiri cu radiații γ. După cum s-a arătat în numeroase lucrări (v. de exemplu [287, 289], apariția defectelor datorită interacției directe a radiațiilor cu atomii din rețeaua cristalină este foarte mică. Rolul principal în apariția defectelor îl au electronii rapizi produși prin *efect fotoelectric*, *efect Compton*, precum și prin *efect de generare de perechi* electron-pozitron (pentru cuantele γ de energie suficient de mare). De aceea secțiunea totală de captură a radiațiilor γ va fi determinată de toate aceste trei procese și poate fi calculată folosindu-se teoria apariției defectelor Frenkel sub acțiunea electronilor rapizi analizată mai sus. Este necesar să se țină seama însă și de probabilitatea anihilării dintre electroni și pozitroni, ceea ce conduce la o oarecare micșorare a numărului de defecte.

Neutronii rapizi pot produce defecte structurale transmițînd o parte din energia lor cinetică nucleelor atomice. De obicei energia transmisă de neutronii rapizi depășesc energia de prag E_d pentru apariția defectelor. Atomii ciocniți direct pot la rîndul lor să ciocnească alți atomi secundari, deci numărul total de defecte structurale poate să depășească cu mult numărul de acte de împrăștiere a neutronilor rapizi absorbiți în strat. În anumite situații neutronii rapizi pot crea grupe mari

Scanned with OKEN Scanner

de defecte structurale, adevărate zone dezordonate de dimensiuni macroscopice 500 ÷ 1 000 Å), așa cum are loc de exemplu în germaniu [293, 294].

Defectele de iradiere care apar în semiconductori (straturi subțiri sau monocristale) pot fi incluse fie în categoria defectelor de tip reticular (de exemplu de tip Frenkel), fie în categoria defectelor de tip chimic (impurități). Primele apar în urma ciocnirilor fără reacție, pe cînd cele din categoria a doua apar în urma ciocnirilor însoțite de reacții nucleare, care provoacă apariția atomilor-impuritate. Unele probleme legate de apariția impurităților chimice în semiconductorii iradiați sînt tratate în lucrarea de sinteză a lui H. Brooks [295].

Un cristal care conține defecte de iradiere reprezintă un sistem instabil (defectele structurale introduc o energie suplimentară, numită energia defectelor), care poate fi adus în starea inițială în urma unui proces de tratament termic. Experiențele de revenire după iradiere, efectuate pentru Si, Ge, InSb, CdS etc., au arătat că procesul de dispariție a defectelor de iradiere depinde atît de temperatura și durata de tratare, cît și de tipul și concentrația impurităților chimice din cristale. Acest fapt arată că în cursul tratamentului termic defectele structurale punctiforme (de tip Frenkel) interacționează cu dislocațiile sau cu alte tipuri de defecte structurale, precum și cu impuritățile chimice existente în stratul semiconductor sau în monocristal.

5.6.2. *Rezultate experimentale*

Acțiunea radiațiilor nucleare asupra corpurilor solide a fost studiată mai ales în cazul metalelor, monocristalelor semiconductoare, materialelor nucleare speciale, materialelor plastice etc. În ultimii 10—15 ani a început să fie studiată intens comportarea diferitelor dispozitive pe bază de corp solid (diode, tranzistori, traductoare Hall, fotorezistențe, detectoare de radiații etc.) în cîmp de radiații ionizante. Rezultatele cercetărilor de acest tip, precum și ale celor efectuate asupra monocristalelor semiconductoare au fost publicate și continuă să fie menționate într-un număr mare de lucrări (v. de exemplu monografiile [287, 288, 295]). În ceea ce privește acțiunea radiațiilor ionizante asupra structurii cristaline a straturilor subțiri, numărul lucrărilor este cu mult mai mic, referindu-se în special la cercetări făcute asupra straturilor metalice și feromagnetice 296 ÷ 307.

Astfel, autorii lucrării [297] au studiat efectele iradierii asupra straturilor subțiri de nichel. Iradiind aceste straturi în atmosferă de oxigen ei au observat un puternic efect de oxidare, precum și transformări de fază. Astfel, în urma iradierii straturilor cubice de nichel, de grosimi cuprinse între 200 și 800 Å, cu un flux de $3{,}38 \cdot 10^{17}$ $^1_0n/cm^2 \cdot s$, acestea se transformă în straturi cu cristale hexagonale avînd $a = 2{,}62$ Å și $c = 4{,}36$ Å. Pentru iradieri mai slabe, de exemplu $9{,}45 \cdot 10^{15}$ $^1_0n/cm^2 \cdot s$, transformarea de fază nu are loc pe întreaga grosime a straturilor, acestea conținînd, în urma iradierii, un amestec de cristale cubice cu fețe centrale și cristale cu structură hexagonal-compactă. De remarcat că aceste transformări de fază aveau loc numai pentru probele iradiate în vid, pe cînd în urma iradierii în oxigen, se observa numai oxidarea puternică a straturilor.

După cum au constatat o serie de cercetători, bombardarea straturilor subțiri de Ag și Au, puternic orientate sau apropiate de structura monocristalină, duce la dezorientarea cristalitelor din respectivele straturi [315, 298]. În alte lucrări, prin iradierea straturilor de Au și Ag, s-a observat apariția oxizilor respectivelor straturi [316, 317]. Efecte de oxidare la iradierea cu neutroni a straturilor de Au, Cu și Ag au fost observate și de autorii lucrării [300]. Pentru aceste straturi depuse pe o rețea de cupru, în urma iradierii în atmosferă de oxigen s-au constatat și feno-

Scanned with OKEN Scanner

mene de microaliere, cu formare de compuși de forma $AuCu_3$ sau AuCu [300]. Observațiile au fost efectuate prin difracție de electroni (prin transmisie) și prin microscopie electronică. În urma acestor cercetări s-a tras concluzia că radiațiile ionizante favorizează oxidarea probelor studiate, transformările de fază, precum și microalierea locală, ceea ce presupune ridicarea temperaturii în anumite puncte ale stratului studiat. Autorii lucrării [308] consideră că, într-adevăr, în urma iradierii cu neutroni apar macrodefecte ca urmare a vîrfurilor termice sau vîrfurilor de deplasare (atomi care au primit un impuls puternic), care cuprind zone relativ întinse, producînd o topire bruscă și locală a materialului. Apariția acestor defecte conduce neîndoielnic la modificarea proprietăților mecanice, electrice, magnetice etc., ale straturilor iradiate [312]. Majoritatea cercetătorilor au studiat mai ales modificările acestor proprietăți ale straturilor metalice sau feromagnetice supuse iradierii cu diferite radiații sau bombardamentul ionic la energii nu prea mari ($70 \div 4000$ eV) [301, 309, 311]. În aceste experiențe au fost folosiți ioni de argon, mercur și diferite metale; prin bombardament ionic se urmărea modificarea proprietăților magnetice ale straturilor feromagnetice, ca o consecință a modificării proprietăților structurale și mecanice.

Collins și col. au studiat efectul bombardamentului ionic efectuat în procesul de implantare ionică, asupra diferitelor straturi subțiri metalice și dielectrice, în formarea unor cermeturi prin bombardament ionic [313].

Efectele radiațiilor ionizante asupra straturilor subțiri semiconductoare au fost relativ puțin studiate. În special au fost cercetate structura și proprietățile straturilor subțiri de Ge și Si supuse acțiunii radiațiilor nucleare. Astfel Pearson a studiat straturi subțiri de germaniu supuse iradierii cu neutroni și cu ionii de oxigen accelerați pînă la 100 keV [314]. Analiza prin microscopie electronică a acestor straturi a relevat prezența unor domenii de distrugere a structurii și acumulării de defecte; diametrul mediu al acestor acumulări de defecte era de ~ 50 Å în cazul iradierii cu neutroni și de aproape 90 Å în cazul bombardării cu ioni de oxigen la doze nu prea mari ($\sim 10^9 \div 5\ 10^{10}$ ioni/cm^2). Pentru doze mai mari petele care reprezentau acumulări de defecte se uneau între ele rezultînd macrodefecte de mare întindere. Analiza prin difracție de electroni arăta trecerea de la structura orientată, cu spoturi pe electronogramă, la faza policristalină neorientată (apariția inelelor) sau chiar apariția unor porțiuni amorfe (lărgirea și dispariția unor inele) ale straturilor de Ge iradiate.

Domenii de distrugere a structurii straturilor de Ge au fost observate și de Bertolotti și al. [318], folosind metoda replicilor luate de pe suprafețe corodate chimic. În urma iradierii cu neutroni de 14 MeV la un flux de $5 \cdot 10^{12}$ cm^{-2} s-au descoperit „cratere" de $50 \div 100$ Å (presupuse de tip „*p*") înconjurate de alte cratere mai mari cu diametre de $500 \div 1000$ Å de tip *n* (materialul de bază).

Experiențele au arătat că în straturile subțiri ($100 \div 700$ Å) de Ge depuse pe NaCl și cu o structură amorfă metastabilă, în urma iradierii cu neutroni (nu se indică doza) sau cu ioni de xenon, la temperatura camerei apar grăunți cristalini și mici regiuni cristalizate de ordinul a 200 Å [288, 318]. După părerea autorilor [288] aceste regiuni apar în urma creșterii energiei cinetice a atomilor în regiunile ionizărilor (sau deplasărilor termice) puternice (vîrfuri termice sau de deplasare) în care are loc recristalizarea microdomeniilor.

Straturile subțiri de Si, Se, Te etc. supuse iradierii au fost mai puțin studiate în ceea ce privește structura cristalină. În lucrarea [319], de exemplu, se studiază acțiunea iradierii cu electroni asupra rezistivității straturilor subțiri epitaxiale de siliciu. Rezultatele iradierii cu electroni, a căror energie a variat între 11 keV și 100 keV, au confirmat pe cele obținute în cazul monocristalelor de siliciu [320].

Scanned with OKEN Scanner

Structura straturilor subțiri de Se iradiate cu neutroni în reactor a fost studiată de Moțoc [321] în diferite condiții experimentale, observînd fenomene de oxidare și transformări de fază.

Foarte puțin au fost studiate straturile subțiri ale compușilor sau aliajelor supuse iradierii. În ultimii ani a început să fie cercetată influența radiațiilor ionizante asupra compușilor semiconductori de tipul $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$, $A^{III}B^{V}$ [322 ÷ 326]. În cele ce urmează vor fi expuse succint unele rezultate mai importante ale cercetărilor efectuate asupra straturilor subțiri de ZnTe, CdTe, PbTe, CdS, PbS, InSb, GaAs etc.

Straturile subțiri ale acestor compuși, obținute prin evaporare în vid în diferite condiții experimentale prezentau diferite grade de orientare și grosimi cuprinse între 0,3 și 1,8 μ. Iradierea s-a făcut la temperatura camerei cu diferite doze (crescătoare de electroni accelerați la 3MeV, precum și cu radiații γ. Probele au fost analizate prin difracție de electroni (la reflexie), microscopie electronică și difracție de radiații X.

Rezultatele iradierii depind mult de condițiile de pregătire a straturilor și în special de temperatura suportului, de starea suprafeței sale, precum și de presiunea din incinta de evaporare [322 ÷ 324].

Acțiunea radiațiilor este puternică pentru straturile cu microcristalite slab orientate, obținute pe suporturi slab încălzite, a căror temperatură nu depășește 200 ÷ 250°C, sau în vid slab, de aproximativ 10^{-4} torr (planșa VII, f și g). Astfel, în urma iradierii acestor straturi cu doze mici de electroni accelerați ($1 \div 8 \cdot 10^8$ rad), se observă o evidentă modificare a imaginii de difracție, caracterizată prin dispariția majorității inelelor de difracție și scăderea apreciabilă a orientării cristalitelor. Scăderea numărului inelelor de difracție indică dispariția aproape completă a fazei cristaline și apariția fazei amorfe cel puțin în straturile superficiale ale peliculei studiate (planșa VII, g). În unele cazuri se observă o oarecare nuclearizare a cristalitelor mici, complet dezorientate [323 ÷ 325]. Fenomenele observate sînt mai pregnante în straturile de PbTe și CdS și se manifestă mai puțin în straturile de ZnTe.

Deși cu ridicarea temperaturii suportului la 270 ÷ 290°C se observă o creștere a gradului de orientare în straturile subțiri ale compușilor studiați, acțiunea radiațiilor ionizante este încă importantă. După cum se vede din planșa VIII a și b, în urma iradierii cu doze de electroni de ordinul a $5 \cdot 10^8 \div 6 \cdot 10^9$ rad, se observă o scădere a intensității liniilor de difracție caracteristice structurii hexagonale (în cazul straturilor de CdS), ceea ce indică o scădere a numărului de cristalite (mici) conținute în aceste probe și avînd orientarea [0001] (planșa VIII a și b]. O situație similară se observă și pentru straturile cubice de ZnTe avînd cristalitele orientate după direcția [111]. Totodată se observă o ușoară lărgire a unghiului texturii cristalitelor din probele iradiate. Pentru doze mari de electroni accelerați ($> 8 \cdot 10^9$ rad) are loc chiar dispariția inelelor de diametre mai mari, iar textura cristalitelor este serios deteriorată. În cazul straturilor subțiri de CdS, în urma iradierii lor cu doze puternice de electroni ($> 9 \cdot 10^9$ rad), se observă și o transformare de fază care însă nu are loc în toată masa stratului. Pe electronogramele acestor probe, pe lîngă inelele de difracție ale structurii hexagonale au apărut cîteva linii slabe caracteristice cristalelor de CdS cu structură cubică.

Pentru temperaturi mai ridicate ale suportului ($\approx 350 \div 400$°C) straturile subțiri ale compușilor studiați prezintă o textură mult mai pronunțată (planșa VIII, c, d și e-h). În urma iradierii acestor probe cu doze (de electroni) de ordinul a $5 \cdot 10^8 \div 5 \cdot 10^9$ rad, se observă o sensibilă îmbunătățire a structurii cristaline,

Scanned with OKEN Scanner

apărînd noi inele de difracţie crescînd gradul de orientare al cristalitelor etc. (planşa VIII, d şi f). După o iradiere a straturilor hexagonale de CdS cu o doză suplimentară de $\sim 5 \cdot 10^9$ rad, se observă apariţia unor inele slabe de difracţie, caracteristice cristalelor cubice de CdS orientate după direcţia [111] (planşa VIII, g). În schimb, o parte din cristalite se conglomerează, ducînd la apariţia unui număr de cristalite mari ($L \approx 10^{-4}$ cm) complet dezorientate [325]. Fenomenul de dezorientare şi de dispariţie a cristalitelor mici se accentuează la iradieri cu doze mai mari de $(2 \div 3)\ 10^{10}$ rad (planşa VIII, h). După cum se va vedea (cap. VI), măsurătorile asupra structurii cristaline a straturilor iradiate au fost corelate cu măsurători asupra rezistivităţii electrice a acestora.

O altă constatare pusă pe seama iradierii straturilor subţiri cu doze nu prea mari de electroni accelerati ($\approx 5 \cdot 10^7 \div 5 \cdot 10^8$ rad), este dispariţia totală a oxizilor care eventual s-au format la suprafaţa peliculelor păstrate mult timp în aer sau în atmosferă oxidantă (planşa VIII, e, f). Iradierea cu radiaţii γ de frînare cu doze de ordinul a $5 \cdot 10^6 \div 5 \cdot 10^7$ rad conduce la aceleaşi rezultate [323 ÷ 325].

La straturile compuşilor studiaţi s-a observat o revenire în timp, totală sau parţială, în funcţie de doza de iradiere, ceea ce echivalează cu un tratament termic de înlăturare a defectelor de iradiere, efectuat la temperatura de 293°K (temperatura camerei). Faptul că pentru doze de electroni accelerati cuprinse între $5 \cdot 10^7$ şi $5 \cdot 10^9$ rad are loc o revenire totală a structurii straturilor iradiate de CdS, sugerează folosirea unor astfel de straturi în dozimetria radiaţiilor ionizante.

Îmbunătăţirea structurii cristaline în urma iradierii, observată pentru straturile cu o bună structură iniţială (depuse în vid bun, pe suport degazat şi încălzit la 300 ÷ 400°C) poate fi explicată prin faptul că radiaţiile favorizează curăţirea probei de atomii nestoechiometrici care există în straturile compuşilor, precum şi în monocristale [327 ÷ 329]. După cum se arată în lucrările [329, 330], acest efect se observă şi în monocristalele de CdS iradiate cu diferite radiaţii. În cazul CdS, la început are loc difuzia spre suprafaţă a atomilor de cadmiu şi sulf care există în stare liberă între cristalite, dislocaţii, microfisuri etc., difuzie care este puternic favorizată în timpul iradierii [329, 330]. Atomii de Cd şi S care ajung la suprafaţă se acumulează, sub formă amorfă, în locurile de ieşire a dislocaţiilor, microfisurilor, graniţelor dintre cristalite ([330 ÷ 332]. Migrînd prin cristal sub acţiunea radiaţiilor, atomii în surplus pot completa vacanţele nodale ale reţelei ducînd astfel la îmbunătăţirea structurii acesteia, aşa cum s-a constatat experimental (planşa VIII, d şi f). La doze foarte mari de radiaţii ($> 5 \cdot 10^{10}$ rad), începe să apară deplasarea atomilor din noduri la interstiţii (în urma efectelor de ionizare, a vîrfurilor termice sau a efectelor de deplasare etc.); în multe cazuri se observă transformări de fază, dezorientarea cristalitelor, apariţia fazei amorfe sau a fenomenelor de nuclearizare etc.

Din cercetările efectuate de Spînulescu [323 ÷ 325] mai rezultă şi faptul că în urma iradierii straturilor neorientate sau foarte slab orientate, depuse pe suporturi slab încălzite, avînd deci o structură proastă, se observă o creştere rapidă a numărului de defecte şi chiar apariţia fazei amorfe, pentru doze relativ mici de iradiere ($\sim 5 \cdot 10^8$ rad). O îmbunătăţire a structurii stratului şi înlăturarea oxizilor superficiali apare numai la straturile cu o structură iniţială bună, aşa cum s-a menţionat mai sus. Este interesantă din aceste puncte de vedere, problema obţinerii straturilor epitaxiale (monocristaline) prin evaporarea lor în cîmp de radiaţii ionizante [326]. După cum se va vedea mai departe, defectele de iradiere duc la modificarea proprietăţilor fizice ale straturilor subţiri, precum şi la înrăutăţirea regimului de lucru al diferitelor dispozitive sau dimpotrivă, pot contribui la ameliorarea sau îmbunătăţirea unor parametri, la obţinerea de materiale noi, în perfecţionarea tehnologiilor (implantarea ionică) etc.

Scanned with OKEN Scanner

Bibliografie

1. K. R. LAWLESS, în *Physics of thin films* (sub red. G. HASS şi R. E. THUN), vol. *4*, Academic Press, New York, 1967.
2. A. BRENNER, *Electrodeposition of Alloys*, vol. *1, 2*, Academic Press, New York, 1963.
3. B. E. CONWAY, J. O'M. BOCKRIS, „Electrochem. Acta", *3*, 340 (1960).
4. J. O'M. BOCKRIS, H. KITA, „J. Electrochem. Soc.", *109*, 928 (1962).
5. B. E. CONWAY, J. O'M. BOCKRIS, „Proc. Roy. Soc.", *A248*, 394 (1958).
6. J. O'M. BOCKRIS, M. ENYO, „J. Electrochem. Soc.", *109*, 48 (1962).
7. I. S. JUKOVA, L. L. ODÎNEŢ, în *Fizika poluprovodnikov i metallov*, Nauka, Moskva—Leningrad, 1964, p. 5.
8. L. YOUNG, *Anodic Oxide Films*, Academic Press, New York, 1961.
9. I. I. FRENKEL, „Z. Physik", *16*, 117 (1924).
10. J. LANGMUIR, „Phys. Rev.", *8*, 149 (1916).
11. L. HOLLAND, *Vacuum deposition of thin films*, Chapman and Hall, London, 1956.
12. G. LEWIN, *Fundamentals of Vacuum Science and Technology*, Mc.Graw-Hill, New York, 1967.
13. A. N. ŞALNIKOV, „J. E. T. F.", *9*, 255, (1939).
14. J. D. COCKCROFT, „Proc. Roy. Soc.", *A119*, 213 (1928).
15. N. N. SEMENOV, „Z. Phys. Chem.", *B7*, 741, (1930).
16. P. BENJAMIN. C. WEAWER, „Proc. Roy. Soc.", *A252*, 418 (1959).
17. J. P. HIRTH, „Acta Met.", *7*, 755 (1959).
18. D. WALTON, T. N. RHODIN, R. ROLLINS, „J. Chem. Phys.", *38*, 2695 (1963).
19. K. D. LEAVER, B. N. CHAPMAN, *Thin Films*, Springer-Verlag, New York, 1971.
20. K. D. CHOPRA, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill, New York, 1969.
21. L. S. PALATNIK, I. I. PAPIROV, *Epitaxialnîe plenki*, Nauka, Moskva, 1971.
22. K. L. MOAZED, J. P. HIRTH, „Surface Sci.", *3*, 49 (1964); J. P. HIRTH, K. L. MOAZED, în *Physics of thin films* (sub red. G. HASS şi R. E. THUN), vol. *4*, Academic Press, New York, 1967.
23. M. VOLMER, A. WEBER, „Z. Phys. Chem.", *119*, 277 (1925).
24. R. BECKER, W. DÖRUNG, „Ann. Physik", *24*, 719 (1935).
25. J. H. HOLOMON, D. TURNBULL, „Prog. Metal Phys.", *4*, 333 (1953).
26. G. M. POUND şi al., „J. Chem. Phys.", *22*, 1215 (1954).
27. J. P. HIRTH, G. M. POUND, *Isparenie i kondensaţia*, Metalurghia, Moskva, 1966.
28. I. B. ZELDOVICI, „J. E. T. F.", *12*, 515 (1942).
29. J. FEDER şi al., „Adv. Phys.", *15*, 1 (1966).
30. J. W. GIBS, *Collected Works*, vol. *I*, Yale University Press, New Haven, Connecticut, 1948.
31. D. WALTON şi al., „Phil. Mag.", *7*, 1671 (1962).
32. T. RHODIN, D. WALTON, în *Metal Surface*, ASM, Metals Park, Ohio, 1963.
33. D. WALTON şi al., „J. Chem. Phys.", *38*, 2695 (1963).
34. T. RHODIN, D. WALTON, în *„Monokristăliceskie plenki*, Mir, Moskva, 1966 p. 44.
35. E. KRIKORIAN, R. L. SNEED, „J. Appl. Phys.", *37*, 3665 (1966).
36. B. LEWIS, „Thin Solid Films", *1*, 85 (1967).
37. B. LEWIS, D. S. CAMPBELL, „J. Vac. Sci. Tech.", *4*, 209 (1967).
38. W. L. BRAGG, „Proc. Cambr. Phil. Soc.", *17*, 43 (1913).
39. B. BORIC, „Acta Cryst.", *13*, 542 (1960).
40. P. E. LIGHTY şi al., „J. Appl. Phys.", *34*, 2233 (1963).
41. W. H. ZACHARIASEN, *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*, John Wiley & Sons, New York, 1945.
42. H. HOLLOWAY, în *The Use of Thin Films for Physical Investigations* (sub red. J. C. ANDERSON), Academic Press, New York, 1966, p. 111.
43. I. SPÎNULESCU-CARNARU, *Teză de doctorat*, Moscova, 1964.
44. A. I. KITAIGORODSKI, *Roentgheno-strukturnîi analiz*, tom *I*, Fizmatghiz, Moskva, 1950.

Scanned with OKEN Scanner

45. M. J. BUERGER, *Crystal-structure analysis*, Pergamon Press, New York, 1960.
46. G. B. BOKII, *Vvedenie v kristallohimiu*, M. G. U., Moskva, 1954.
47. B. I. PINES, *Lecții po structurnomu analizu*, Izd. Harkovo go Universiteta, Harkov, 1967.
48. I. S. UMANSKII, *Roentghenografia metallov*, Metalurghia, Moskva, 1960.
49. W. F. BERG, „Z. f. Kristallographie", *80*, 286 (1934).
50. Ch. S. BARRET, „Trans. AIME", *161*, 15 (1945).
51. A. GUINIER, Z. TENNEVINE, „Compt. Rend." *226*, 1530 (1948).
52. L. G. SCHULZ, „Trans. AIME", *200*, 1082 (1954).
53. B. M. ROVINSKI și al., „Kristallografia", *8*, 657 (1963)
54. A. R. LANG, „J. Appl. Phys.", *29*, 597 (1958).
55. A. R. LANG, „Acta Crystallographica", *12*, 249 (1959)
56. A. R. LANG, „J. Appl. Phys.", *30*, 1748 (1959)
57. H. HOLLOWAY, K. WOLLMANN, A. S. JOSEPH, „Phil. Mag.", *11*, 263 (1965)
58. H. HOLLOWAY, L. C. BOBB, „J. Appl. Phys.", *38*, 2893 (1967)
59. G. H. SCHWUTTKE, *Proceedings of the 3d International Congres Vacuum Technology, Stuttgart*, vol 2, Pergamon Press, New York, 1965, p. 301.
60. Z. G. PINSKER, *Diffrakția elektronov*, Izd A. N. S. S. S. R. Moskva, 1969.
61. B. K. VAINSTEIN, *Structure Analysis by Electron Diffraction*, Pergamon Press, New York, 1964.
62. C. I. DAVISSON, L. H. GERMER, „Phys. Rev.", *30*, 705 (1927).
63. P. J. ESTRUP și al., „Surface Sci.", *4*, 286 (1966).
64. A. U. MacRAE, „Science", *139*, 379 (1963).
65. L. H. GERMER, „Sci. Am.", *212*, 32 (1965)
66. I. SPÎNULESCU, *Date nepublicate*, Facultatea de Fizică, Univ. București, 1974.
67. D. H. KAY, *Techniques for Electron Microscopy*, F. A. Davis Company, Philadelphia, 1965.
68. C. E. HALL, *Introduction to Electron Microscopy*, Pergamon Press, New York, 1953.
69. K. MICHEL, *Die Grundlagen der Theorie des Mikroskops*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschat Stuttgart, 1950.
70. P. B. HIRSCH și al., *Electron Microscopy of thin Crystals*, Chapmon and Hall, London, 1965.
71. R. D. HEIDNEREICH, *Fundamentals of Transmision Electron Microscopy*, Interscience, New York, 1964.
72. G. SCHIMMEL, *Elektronenmikroskopische methodik*, Springer-Verlag, Berlin, 1969.
73. D. W. PASHLEY, în *Modern Developments in Electron Microscopy* (sub red. B. M. SIEGEL), Academic Press, New York, 1964, p. 149.
74. L. REIMER, *Elektronenmikroskopische Untersuchungs und Präparations methoden*, ed. a II-a, Berlin—Heidelberg—New York, 1967.
75. D. W. PASHLEY, „Adv. Phys.", *14*, 327 (1965).
76. M. J. STOWELL, în *The Use of Thin Films for Physical Investigations*, (sub red. J. C. ANDERSON), Academic Press, New York, 1966, p. 131.
77. G. R. BOOKER, R. STICKLER, „Brit. J. Appl. Phys.", *13*, 446 (1962).
78. D. E. BRADLEY, în *Techniques for Electron Microscopy* (sub red. D. H. KEY), F. A. Davis Company, Philadelphia, 1965, cap. 5.
79. B. W. SLOOPE, C. O. TILLER, *The Tenth National Vacuum Symposium, American Vacuum Society*, Pergamon Press, London, 1963, p. 339.
80. B. W. SLOOPE, C. O. TILLER, „J. Appl. Phys.", *36*, 3174 (1965).
81. B. W. SLOOPE, C. O. TILLER, „J. Appl. Phys.", *37*, 887 (1966).
82. B. W. SLOOPE, C. O. TILLER, „J. Appl. Phys.", *38*, 140 (1967).
83. J. W. MATTHEWS, în *Physics of Thin Films* (sub red. G. HASS, R. E. THUN), vol. *IV*, Academic Press, New York, 1967.
84. G. R. BOOKER, B. A. UNVALA, „Phil. Mag.", *11*, 11 (1965).
85. R. R. HUMPHRIS, A. CATLIN, „Solid-State Electronics", *8*, 957 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

86. K. W. ANDREWS, D. J. DYSON, S. R. KEOWN, *Interpretation of Electron Diffraction Patterns*, London 1968.
87. H. HASHIMOTO, R. UYEDA, „Acta Cryst.", *10*, 143 (1957).
88. K. R. LAWLESS, în *Physics of Thin Films* (sub red. G. HASS, R. E. THUN), vol. *IV*, Academic Press, New York, 1967.
89. G. I. DISTLER, „Rost Kristallov", *8*, 108, (1968).
90. G. I. DISTLER şi al., „D. A. N. S. S. S. R.", *154*, 1328 (1964).
91. G. I. DISTLER şi al., „Rost Kristallov", *8*, 151, (1968).
92. S. MENDELSON, „J. Appl. Phys.", *35*, 1570 (1964).
93. J. W. FAUST, în *The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors* (sub red. H. C. GATOS) John Wiley & Sons, New York, 1960, p. 151.
94. J. M. CHARIG şi al., „Phil. Mag.", *7*, 1847 (1962).
95. W. C. DASH, „J. Appl. Phys.", *27*, 1193 (1956).
96. G. N. SCHWUTTKE, „Sylvania Teechnologist", *21*, 116 (1958).
97. H. H. WIEDER, *Intermetallic Semiconducting Films*, Pergamon Press, New York, 1970.
98. G. A. WOLF, J. D. BRODER, „Acta Cryst", *12*, 313 (1959).
99. M. WEINSTEIN, G. A. WOLF, B. N. DAS, „Appl. Phys. Lett.", *6*, 73 (1965).
100. J. G. GUALTIERI, A. J. KERECMAN, „Rev. Sci. Instr.", *34*, 108 (1963).
101. I. AKASAKI, H. KOBAYASI, „J. Electrochem. Soc.", *111*, 757 (1965).
102. S. TOLANSKY, *Multiple Beam Interferometry of Surfaces and Films*, Oxford University Press, Fair Lawn, New York, 1948.
103. S. TOLANSKY, *Surface Microtopography*, John Wiley & Sons, New York, 1960.
104. * * * *Primesî i defektî*, Metallurgizdat, Moskva, 1960.
105. * * * *Vakansii i drughie tocecinîe defektî v metallah i splavah*, Metallurgizdat, Moskva, 1961.
106. N. BĂRBULESCU şi al., *Fizica*, vol. *I*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972.
107. B. M. ROVINSKII „Izv. A.N. S.S.S.R.", ser. fiz., *17*, 333 (1953).
108. W. T. READ, *Dislokaţii v kristallah* (trad. din lb. engleză), Metallurgizdat, Moskva, 1957.
109. G. L. TAYLOR, „Proc. Roy. Soc.", *A145*, 362 (1934).
110. A. H. COTTRELL, *Theoretical Structural Metalurgy*, Edward Arnold, London, 1959.
111. J. H. VAN DER MERWE, „Phil. Mag.", *7*, 1433 (1962).
112. J. H. VAN DER MERWE, „J. Appl. Phys.", *34*, 117 (1963).
113. N. H. FLETCHER, P. L. ADAMSON, „Phil. Mag.", *14*, 99 (1966).
114. J. W. MATTHEWS, „Phil. Mag.", *13*, 1207 (1966).
115. J. W. MATTHEWS, W. A. JESSER, „Acta Met.", *15*, 595 (1967).
116. J. E. JOHNSON, M. H. FRANCOMBE în *Physics of Thin Films*, (sub red. G. HASS, R. E. THUN), vol. *V*, Academic Press, New York, 1969.
117. D. J. DUMIN, „J. Appl. Phys.", *36*, 2700 (1965).
118. E. K. MÜLLER, J. L. RICHARDS, „J. Appl. Phys.", *35*, 1233 (1964).
119. M. H. FRANCOMBE, „Phil. Mag.", *10*, 989 (1964).
120. C. J. FROSCH, P. V. FOY, „J. Electrochem. Soc.", *108*, 177C (1961).
121. L. M. MACKINTOSH, „J. Electron.", *1*, 554 (1956).
122. P. R. THORNTON, „Solid-State Electronics", *6*, 677 (1963).
123. D. B. HOLT, „J. Phys. Chem. Sol."; *27*, 1053 (1966).
124. S. GÎDEA, M. PROTOPOPESCU, D. DRIMER, *Metalurgia fizică a semiconductorilor*, Editura Academiei R. S. R., Bucureşti, 1963.
125. D. McLEAN, *Granițî zeren v metallah* (trad. din lb. engl.), Metallurgizdat, Moskva, 1960.
126. T.S.Kê, „Phys. Rev.", *71*, 533 (1947); *72*, 41 (1947).
127. I. C. FISCHER, C. G. DUNN, *Imperfections în Nearly Perfect Crystals*, John Wiley & Sons, New York, 1952.
128. W. C. DUNLAP, jr., *An Introduction to Semiconductors*, John Wiley & Sons, New York, London, 1957.

Scanned with OKEN Scanner

129. G. S. JDANOV, *Fizika tverdogo tela*, M.G.U., Moskva, 1961.
130. C. FRANDEL, GH. PALACHE, „Amer. Mineralogist", *40*, 94 (1955).
131. L. S. RAMSDELL, „Amer. Mineralogist", *32*, 64 (1947).
132. G. R. BOOKER, R. STICKLER, „J. Appl. Phys.", *33*, 3281 (1962).
133. R. N. THOMAS, M. H. FRANCOMBE, „Appl. Phys. Lett.", *11*, 134 (1967).
134. D. B. HOLT, „J. Phys. Chem. Sol.", *25*, 1385 (1964).
135. J. HORNSTRA, „Physica", *25*, 409 (1959).
136. H. J. QUEISSER și al., „J. Appl. Phys.", *33*, 1536 (1962).
137. G. R. BOOKER, A. HOWIE, „Appl. Phys. Lett.", *3*, 156 (1963).
138. B. A. UNVALA, G. R. BOOKER, „Phil. Mag.", *9*, 691 (1964).
139. R. J. JACCODINE, C. M. DRUM, „Appl. Phys. Lett.", *8*, 29 (1966).
140. J. W. MATTHEWS, „Phil. Mag.", *7*, 195 (1962).
141. D. V. PASHLEY, „Phil. Mag.", *4*, 316 (59).
142. J. W. MATTHEWS, D. L. ALLINSON, „Phil. Mag.", *8*, 1283 (1963).
143. J. W. MATTHEWS, „Phil. Mag.", *12*, 1143 (1965).
144. J. W. MATTHEWS, „J. Vac. Sci. Tech."; *3*, 133 (1966).
145. J. W. MATTHEWS, E. GRUNBAUM, „Phil. Mag." *11*, 1233 (1965).
146. J. W. MATTHEWS și E. GRUNBAUM, „J. Appl. Phys. Lett.", *5*, 106 (1964).
147. A. NAGASAWA, S. OGAWA, „J. Phys. Soc. Japan", *15*, 1421 (1960).
148. S. MENDELSON, „J. Appl. Phys.", *35*, 1570 (1964).
149. B. M. SLOOPE, C. O. TILLER, „J. Appl. Phys.", *37*, 887 (1966).
150. H. HOLLOWAY, în *The Use of Thin Films in Physical Investigations* (sub red. J. C. ANDERSON), Academic Press, New York, 1966, p. 111.
151. G. R. BOOKER, „Phil. Mag.", *11*, 1007 (1965).
152. S. MENDELSON, în *Single Crystal Films* (sub red. M. H. FRANCOMBE, H. SATO), Pergamon Press, Oxford, 1964, p. 251.
153. K. L. MOAZED, G. M. POUND, „Trans. AIME", *230*, 234 (1964).
154. M. J. DUELL, R. L. MOSS, „Brit. J. Appl. Phys.", *15*, 157 (1964).
155. R. D. GRETZ, „Surface Sci.", *5*, 239 (1966).
156. J. P. HIRTH, G. M. POUND, *Condensation and Evaporation — Nucleation and Growth Kinetics* MacMillan, New York, 1963.
157. J. E. LENNARD-JONES, „Proc. Roy. Soc.", *A163*, 127 (1937).
158. F. M. DEVIENNE, „Compt. Rend.", *238*, 2397 (1954).
159. L. YANG și al., „Acta Metallurgica", *2*, 472 (1954).
160. R. L. SCHWOEBEL, „Surface Sci." *2*, 356 (1964).
161. L. BACHMAN, J. J. SHIN, „J. Appl. Phys.", *37*, 242 (1966).
162. A. J. MELMED, „J. Appl. Phys.", *37*, 242 (1966).
163. J. B. HUDSON, J. S. SANDEJAS, „J. Vac. Sci. Tech.", *4*, 230 (1967).
164. C. A. O. HENNING, „Surface Sci.", *9*, 277, 296 (1968).
165. D. W. PASHLEY, „Adv. Phys.", *14*, 327 (1965).
166. I. ESTERMANN, „Z. ELEKTROCHEM.", *31*, 441 (1925).
167. C. S. JACKSON, R. GRETZ, J. P. HIRTH, „Surface Sci.", *6*, 171 (1967).
168. D. WALTON și al., „J. Chem. Phys.", *38*, 2698 (1963).
169. B. W. SLOOPE, C. O. TILLER, „J. Appl. Phys.", *37*, 887 (1966).
170. B. W. SLOOPE, C. O. TILLER, „J. Appl. Phys.", *38*, 140 (1967).
171. B. W. SLOOPE, C. O. TILLER, „J. Appl. Phys.", *33*, 3458 (1962).
172. B. W. SLOOPE, C. O. TILLER, „J. Appl. Phys.", *36*, 3174 (1965).
173. E. GRÜNBAUM, „Proc. Phys. Soc.", *72*, 459 (1958).
174. J. M. CHARIG, B. A. JOYCE, „J. Electrochem. Soc.", *109*, 957 (1962).
175. G. R. BOOKER, B. A. UNVALA, „Phil. Mag.", *11*, 11 (1965).
176. V. A. PHILLIPS, „J. Appl. Phys.", *33*, 712 (1962).

Scanned with OKEN Scanner

223. K. V. ŞALIMOVA, N. K. MOROZOVA, V. S. SOLDATOV, „Kristallografia", *8*, 3 (1963).
224. K. V. ŞALIMOVA şi al., „Kristallografia", *17*, 1022 (1972).
225. D. B. HOLT, „Brit. J. Appl. Phys.", *17*, 1395 (1966).
226. I. SPÎNULESCU, *Fizica tranzistorilor şi principiile microminiaturizării*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1973.
227. S. A. SEMILETOV, „Kristallografia", *1*, 542 (1956).
228. J. C. COURVOISIER şi al., „Solid-State Electronics", *6*, 265 (1963).
229. E. KRIKORIAN, R. J. SNEED, „J. Appl. Phys.", *37*, 3665 (1966).
230. V. F. DORFMAN, L. I. TRUSOV, „Kristallografia", *13*, 502 (1968).
231. K. G. GÜNTER, „Naturwissen", *45*, 415 (1958).
232. K. G. GÜNTER, H. FRELLER, „Z. Naturforsch", *a16*, 279 (1961).
233. W. HEANLEIN, K. G. GÜNTER, „Adv. Vac. Sci. Tech.", *2*, 727 (1960).
234. K. V. ŞALIMOVA şi al., „Kristallografia", *12*, 653 (1967).
235. H. HOLLOWAY şi al., „J. Appl. Phys.", *37*, 4094 (1966).
236. J. L. RICHARDS şi al., în *Monokristaliceskie plenki*, Mir, Moskva, 1966, p. 273.
237. E. K. MULLER, „J. Appl. Phys.", *35*, 580 (1964).
238. S. A. AITHOJIN, S. A. SEMILETOV, „Kristallografia", *9*, 574 (1964).
239. N. M. DAVIS, H. H. WIEDER, *Proceedings of the 8th Electron and* Laser Beam Symposium Univ. Michigan, 1966, p. 385.
240. A. R. CLAWSON, H. H. WIEDER, „Solid-State Electronics", *10*, 57 (1967).
241. K. L. CHOPRA, M. R. RANDLETT, „J. Appl. Phys.", *39*, 1874 (1968).
242. D. S. CAMPBELL, D. J. STIRLAND, „Phil. Mag.", *9*, 703 (1964).
243. R. AZIZ, G. D. SCOTT, „Can. J. Phys.", *34*, 73 (1956).
244. I. D. CISTEAKOV, *Autoreferatul tezei de doctorat*, Moscova, 1967.
245. V. V. POSTNIKOV şi al., „Kristallografia", *10*, 585 (1964).
246. H. LEVINSTEIN, „J. Appl. Phys.", *20*, 306 (1949).
247. K. V. ŞALIMOVA, N. K. MOROZOVA, V. S. SOLDATOV, „Izv. Vuz-ov", ser. fiz., *3*, 90 (1966).
248. K. V. ŞALIMOVA şi al., „Kristallografia", *11*, 480 (1966).
249. R. SURYANARAYANAN, C. PAPARODITIS, „Compt. Rend.", *258*.
250. K. L. CHOPRA, L. H. KHAN, „Surface Sci.", *6*, 33 (1962).
251. R. LUDEKA, W. PAUL, „Phys. Sol.", *23*, 413 (1967).
252. I. SPÎNULESCU-CARNARU, „Phys. Stat. Sol.", *15*, 761 (1966).
253. I. SPÎNULESCU-CARNARU, „Rost Kristallov", *8*, 224 (1968).
254. I. SPÎNULESCU-CARNARU, I. DIMA, în *Elektronica potprzewodnikow*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1968, p. 195.
255. G. V. BOKII, *Vvedenie v Kristallohimiu*, M.G.U., Moskva, 1954.
256. I. SPÎNULESCU-CARNARU, Analele Universităţii Bucureşti, ser. fiz., *XVI*, 27 (1966).
257. K. V. ŞALIMOVA, A. F. ANDRUŞKO, I. SPÎNULESCU-CARNARU, B. P. SEREDINSKI, „Kristallografia", *9*, 741 (1964).
258. I. DIMA, D. BORŞAN, „Phys. Stat. Sol.", *23*, K113 (1967).
259. Z. G. PINSCHER, S. A. SEMILETOV, „Kristallografia", *12*, 801 (1967).
260. D. O. SMITH şi al., „J. Appl. Phys.", *31*, 1755 (1960).
261. J. D. FINEGAN, R. W. HOFFMAN, *Transactions of the 8th National Vacuum Symposium*, Pergamon Press, New York, 1961, p. 935.
262. L. HOLLAND, „J. Opt. Soc. Am.", *43*, 376 (1953).
263. J. W. SWAINE, R. C. PLUMB, „J. Appl. Phys.", *33*, 2378 (1962).
264. H. KOENIG, G. HELWIG, „Optik", *6*, 111 (1950).
265. C. KOOY, J. M. NIEUWENHUIZEN, în *Basic Problems in Thin Films Physics* (sub red. R. NIEDERMAYER, H. MAYER), Vandenhoeck and Ruprecht, Göttingen, 1966, p. 181.
266. R. WADE, J. SILCOX, „Appl. Phys. Lett.", *8*, 7 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

315. J. J. TRILLAT şi al., „J. Rech. C.N.R.S.", *43*, 156 (1958).
316. I. TEODORESCU, G. GLANZ, „Rev. Roum. Phys.", *VI*, 402 (1961).
317. C. MOŢOC, I. TEODORESCU, „Rev. Roum. Phys.", *VI*, 397 (1961).
318. M. BERTOLOTTI şi al., „Nuovo Cimento", *29*, 1200 (1963).
319. M. A. ZAIKOVSKAIA şi al., „Phys. Stat. Sol.", *3*, 99 (1970).
320. M. A. ZAIKOVSKAIA şi al., „Fiz. Teh. Poluprov.", *1*, 1131 (1967).
321. C. MOŢOC, Studii şi cercetări de fizică", *XI*, 989 (1960).
322. I. SPÎNULESCU, N. BĂLŢĂŢEANU, „Radiation effects", *14*, 257 (1972).
323. N. BĂLŢĂŢEANU, I. SPÎNULESCU, „Rev. Roum. Phys.", *18*, 661 (1973).
324. N. BĂLŢĂŢEANU, I. SPÎNULESCU, „Radiations effects", *20*, 149 (1973).
325. N. BĂLŢĂŢEANU, I. SPÎNULESCU, „Studii şi cercetări de fizică".
326. I. SPÎNULESCU, *Date nepublicate*, Facultatea de Fizică, Univ. Bucureşti, 1974.
327. K. V. ŞALIMOVA şi al., „Izvestia Vuz-ov", ser. fiz. *3*, 90 (1966).
328. I. SPÎNULESCU-CARNARU, *Rezumatul tezei de doctorat*, Moscova 1964.
329. H. R. NIAZOV, în *Radiţionnaia Fizika nemetaliceskih kristallov*, Nauka i Tehnika, Minsk, 1970, p. 181.
330. H. H. MANNANOVA şi al., în *Radiaţionno-stimulirovannîe proţesî v tverdîh telah*, F.A.N., Taşkent, 1969, p. 41.
331. S. V. STARODUBŢEV şi al., în *Radiaţionnîe naruşenia v tverdîh telah i jidkostiah*, F.A.N., Taşkent, 1967, p. 57.
332. O. P. NIAZOVA şi al., în *Radiaţionnîe naruşenia v tverdîh telah i jidkostiah*, F.A.N. Taşkent, 1967, p. 43.
333. V. I. POLUDIN şi al., „Thin Sol. Films", *16*, 297 (1973).
334. A. R. PATEL, S. MOHANA, „Thin, Sol. Films.", *16*, 369 (1973).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 6

Proprietăţile electrice şi magnetice ale straturilor subţiri

6.1. Consideraţii generale asupra fenomenelor de transport în corpul solid

6.1.1. *Ecuaţia cinetică a lui Boltzmann*

În metale şi în semiconductorii electronici, condiţia electrică este asigurată de electronii liberi a căror energie se află în zona de conducţie. Dacă din exterior nu intervine o acţiune oarecare (cîmp electric sau magnetic, gradient de temperatură etc.), mişcarea electronilor în corpul solid este complet haotică. Această afirmaţie este adevărată şi pentru semiconductorii cu două tipuri de purtători de sarcini (electroni şi goluri), cît şi pentru metale şi semiconductori în straturi subţiri.

Spre deosebire de moleculele unui gaz, care în mişcarea lor se ciocnesc reciproc, electronii din corpul solid, pe lîngă ciocnirile dintre ei suferă ciocniri cu nodurile reţelei, cu fononii, cu impurităţile, cu defectele de reţea etc. Presupunînd că între ciocniri purtătorii se mişcă rectiliniu şi uniform, timpul corespunzător drumului liber mediu, l, va fi determinat de viteza medie $\bar{v}$ a electronilor ce se mişcă haotic în corpul solid

$$\bar{\tau} = \frac{l}{v}. \qquad 6.1.1$$

Mişcarea haotică a electronilor, în absenţa acţiunii unui factor extern, nu conduce la apariţia curentului electric. Aplicînd un cîmp exterior de exemplu, electronii primesc o acceleraţie în sens invers cîmpului electric E căpătînd o viteză suplimentară medie $\overline{\Delta v}$ (fig. 6.1), deci o mişcare orientată. Ţinînd seama că în cîmp electric electronul capătă acceleraţia $a = \frac{eE}{m}$, viteza medie suplimentară primită de electron va fi [1, 2] $\Delta v = \frac{eE}{m}\bar{\tau}$.

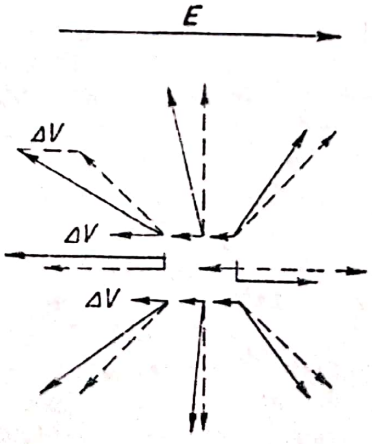


Fig. 6.1

Densitatea de curent j determinată de numărul sarcinilor electrice care trec prin unitatea de secțiune a conductorului în unitatea de timp este dată de

$$j = en\overline{\Delta v} = en\frac{eE}{m}\bar{\tau}, \qquad 6.1.2$$

unde n este concentrația de purtători. Conform legii lui Ohm $j = \sigma E$, rezultă următoarea expresie pentru conductibilitatea σ

$$\sigma = en\mu, \qquad 6.1.3$$

$\mu = \frac{e}{m}\bar{\tau}$ fiind mobilitatea purtătorilor de sarcini, iar n numărul de electroni liberi din unitatea de volum, care, conform *teoriei lui Drude-Lorentz* (pentru metale monovalente), este dat de [1 ÷ 3]

$$n = \frac{8}{3}\left(\frac{mv}{h}\right)^3. \qquad 6.1.4$$

Considerînd că drumul liber mediu l este determinat de timpul de relaxare τ al interacției electron-fonon, relația 6.1.3 devine

$$\sigma = en\frac{e}{m}\frac{l}{v} = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{mv}{h}\right)^3\frac{e^2}{m}\frac{l}{v} = \frac{e^3}{\sigma\pi^2}\cdot\frac{A}{h}, \qquad 6.1.5$$

v fiind viteza medie a electronului pe suprafața Fermi de arie $A = 4\pi(3n\pi^2)^{2/3}$, m masa efectivă a electronului, iar h *constanta lui Planck*.

Relația 6.1.5. se mai poate pune și sub forma

$$\frac{\sigma}{l} = \sqrt[3]{\frac{8\pi}{3}\frac{e^2}{h}}\,n^{2/3} = Cn^{2/3}, \qquad 6.1.6$$

unde $C = 7{,}1 \cdot 10^7$. Din 6.1.6 se vede că electroconductibilitatea metalelor este direct proporțională cu lungimea drumului liber mediu l și cu concentrația n de purtători.

Teoria Drude-Lorentz a întîmpinat dificultăți în explicarea exactă a fenomenelor de conducție electronică, a căldurilor specifice a metalelor etc., de aceea pentru descrierea fenomenelor de transport din metale și semiconductori se apelează la teoria cuantică, în același timp luîndu-se în considerare diversele mecanisme de împrăștiere a purtătorilor în corpul solid.

La echilibru termodinamic și în absența unor acțiuni exterioare, distribuția electronilor (particule cu spin semiîntreg) după energiile din corpul solid este descrisă de *funcția Fermi-Dirac* [1, 3, 4]

$$f_0(W) = \frac{1}{e^{(W-F)/k_BT} + 1} = f_0(W, T), \qquad 6.1.7$$

k_B fiind constanta lui Boltzmann, iar F *energia Fermi* sau *potențialul chimic* [2]. După cum se observă în acest caz, funcția de distribuție a electronilor nu depinde decît de energia electronilor și de temperatură. Dacă asupra cristalului se aplică o acțiune exterioară (cîmp electric, sau magnetic, gradient de temperatură), atunci, după cum s-a arătat, mișcarea purtătorilor capătă un caracter direcțional, iar fenomenele care au loc în corpul solid poartă numele de *fenomene de transport* sau *fenomene cinetice*. Pentru descrierea acestor fenomene se apelează la funcția de distribuție Boltzmann a purtătorilor în mișcare, care diferă de funcția Fermi-Dirac

Scanned with OKEN Scanner

proprie stării de echilibru. Noua funcție $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t)$ va depinde, atît de energia W (prin intermediul *vectorului de undă* $\boldsymbol{k}$) cît și de coordonatele particulelor în mișcare și de timp.

Variația de timp a funcției de distribuție $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t)$ este descrisă de relația [2 ÷ 5]

$$-\frac{\partial f}{\partial t} = (\boldsymbol{v}, \nabla_{\boldsymbol{r}} f) + \frac{1}{\hbar}(\boldsymbol{F}, \nabla_{\boldsymbol{k}} f) + \frac{1}{\hbar}(\boldsymbol{F}_t, \nabla_{\boldsymbol{k}} f). \qquad 6.1.8$$

Primii doi termeni reprezintă variația în timp a funcției de distribuție datorită acțiunilor cîmpurilor externe, de aceea, neglijînd acțiunea forțelor interne, 6.1.8 se poate scrie

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{cîmp}} = (\boldsymbol{v}, \nabla_{\boldsymbol{r}} f) + \frac{1}{\hbar}(\boldsymbol{F}, \nabla_{\boldsymbol{k}} f). \qquad 6.1.9$$

Analog, luînd în considerare variația funcției de distribuție numai sub acțiunea proceselor de ciocnire (împrăștiere a purtătorilor în corpul solid) se poate scrie

$$-\left(\frac{\partial b}{\partial t}\right)_{\text{ciocn.}} = \frac{1}{\hbar}(\boldsymbol{F}_t, \nabla_{\boldsymbol{k}} f). \qquad 6.1.10$$

Atunci relația 6.1.8 care reprezintă variația în timp a funcției $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t)$ se poate scrie sub forma sumei celor doi termeni dați de relațiile 6.1.9 și respectiv 6.1.10,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{cîmp}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocn.}}. \qquad 6.1.11$$

Ecuația 6.1.11 reprezintă forma neexplicită a ecuației Boltzmann pentru fenomenele de transport. Explicitarea termenilor $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{cîmp}}$ și $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocn.}}$ se face de la caz la caz, în funcție de cîmpurile aplicate și de natura proceselor de împrăștiere a purtătorilor în corpul solid.

$\left(\frac{\partial t}{\partial t}\right)_{\text{cîmp}}$ se numește *termenul de cîmp* al ecuației Boltzmann, iar $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocn.}}$ poartă numele de *integrală a ciocnirilor* avînd forma [4, 5]

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocn.}} = \int_{(V_{\boldsymbol{k}})} w(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')\,[f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}') - f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})]\,\frac{\mathrm{d}\tau_{\boldsymbol{k}'}}{4\pi^3}. \qquad 6.1.12$$

Integrarea se face după volumul $V_{\boldsymbol{k}}$ al zonei Brillouin, care corespunde domeniului de variație a vectorului de undă $\boldsymbol{k}'$[4 ÷ 6].

În relația 5.1.12, mărimea $w(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')$ este probabilitatea tranziției în unitatea de timp a particulei din starea $(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$ în starea $(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{k}')$ în urma ciocnirii; se presupune că în urma ciocnirii coordonata nu suferă o variație însemnată, de aceea probabilitatea de tranziție nu va depinde de $\boldsymbol{r}$ sau $\boldsymbol{r}'$.

Termenul

$$f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})\,\frac{\mathrm{d}\tau_{\boldsymbol{k}}}{4\pi^3} \qquad 6.1.13$$

reprezintă numărul de stări ocupate din volumul elementar[1] $\mathrm{d}\tau_{\boldsymbol{k}'}$, din spațiul fazelor $(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$, iar $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}')\,\frac{\mathrm{d}\tau_{\boldsymbol{k}'}}{4\pi^3}$ numărul de stări ocupate din volumul $\mathrm{d}\tau_{\boldsymbol{k}}$, din vecinătatea punctului $\boldsymbol{k}'$.

[1] Numărul de stări din volumele $\mathrm{d}\tau_{\boldsymbol{k}}$ și respectiv $\mathrm{d}\tau_{\boldsymbol{k}'}$, prin luarea în considerare a spinului, este egal cu $\frac{\mathrm{d}\tau_{\boldsymbol{k}}}{4\pi^3}$ și respectiv $\frac{\mathrm{d}\tau_{\boldsymbol{k}'}}{4\pi^3}$ pentru unitatea de volum a cristalului [2, 4].

Scanned with OKEN Scanner

Relația 6.1.12 este scrisă în ipoteza egalității tranzițiilor directe și inverse între ele, adică atunci cînd

$$w(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}') = w(\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}).$$

Luînd în considerare relațiile 6.1.11, 6.1.9 și 6.1.12, ecuația Boltzmann se scrie

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -(\boldsymbol{v}, \nabla_{\boldsymbol{r}} f) - \frac{1}{\hbar}(\boldsymbol{F}, \nabla_{\boldsymbol{k}} f) + \int_{(V_{\boldsymbol{k}})} w(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')\,[f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}') - f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})]\frac{\mathrm{d}\tau_{\boldsymbol{k}'}}{4\pi^3}. \quad 6.1.14$$

Pentru regim staționar $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$, iar ecuația Boltzmann devine

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{cîmp}} = -\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocn.}}, \quad 6.1.15$$

sau

$$[\boldsymbol{v}, \nabla_{\boldsymbol{r}} f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})] + \frac{1}{\hbar}[\boldsymbol{F}, \nabla_{\boldsymbol{k}} f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})] = \int_{(V_{\boldsymbol{k}})} w(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')\,[f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}') - f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})\frac{\mathrm{d}\tau_{\boldsymbol{k}}}{4\pi^3}. \quad 6.1.16$$

Această ecuație exprimă faptul că, în regim staționar variația funcției de distribuție, datorită mișcării purtătorilor și acțiunii forțelor exterioare, este compensată de ciocnirile purtătorilor cu neregularitățile locale ale cîmpului periodic al rețelei cristaline.

6.1.2. *Timp de relaxare. Mecanisme de împrăștiere a purtătorilor în corpul solid*

Ecuația Boltzmann descrie orice timp de fenomene de transport al purtătorilor în corp solid cum sînt electroconductibilitatea, efecte galvanometrice, termoelectrice, fotoelectrice etc. Rezolvarea ecuației în forma 6.1.11 sau 6.1.14 este dificilă, de aceea se apelează la cazuri particulare. În acest scop se introduce noțiunea de *timp de relaxare* a cărui expresie depinde de mecanismul de împrăștiere a purtătorilor în corpul solid.

Se presupune că la un moment oarecare $t = 0$, termenul $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{cîmp}}$ devine nul, adică se întrerupe acțiunea cîmpurilor exterioare, în acest caz ecuația Boltzmann 6.1.11 se reduce la

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocn.}}, \quad 6.1.17$$

adică funcția de distribuție variază în timp numai datorită ciocnirilor. După înlăturarea acțiunilor exterioare, sistemul revine deci în starea de echilibru în urma proceselor de ciocnire a particulelor cu neregularitățile rețelei. Dacă abaterea $f - f_0$ a funcției de distribuție de la valoarea ei de echilibru nu este prea mare, se poate presupune că viteza de restabilire a echilibrului este proporțională cu această abatere, adică

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocn.}} = -\frac{f - f_0}{\tau(\boldsymbol{k})}, \quad 6.1.18$$

unde $\frac{1}{\tau(\boldsymbol{k})}$ este un coeficient de proporționalitate care depinde de $\boldsymbol{k}$ și, după cum se va vedea din soluția ecuației 6.1.15, are dimensiunile inversului unui timp.

Scanned with OKEN Scanner

Soluția ecuației 6.1.18 va avea forma

$$(f - f_0)_t = (f - f_0)_{t=0}\, e^{-t/\tau}. \qquad 6.1.19$$

Mărimea $\tau(\boldsymbol{k})$ arată cît de rapid se restabilește starea de echilibru a sistemului după încetarea acțiunii cîmpurilor exterioare (care au perturbat sistemul), de aceea această mărime poartă numele de timp de relaxare. Întrucît restabilirea stării de echilibru are loc datorită ciocnirilor, se poate aproxima că timpul de relaxare este de același ordin cu timpul corespunzător drumului liber mediu al electronului în corpul solid. Deci lungimea drumului liber mediu l este determinată de viteza v a mișcării electronilor și de timpul de relaxare $\tau(\boldsymbol{k})$.

Ținînd seama de relația 6.1.18, integrala de ciocnire 6.1.12 devine

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocn.}} = \frac{1}{4\pi^3}\int_{(V_{\boldsymbol{k}})} w(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')\,[f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}', t) - f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t)]\,d\tau_{\boldsymbol{k}'} = \frac{-(f - f_0)}{\tau(\boldsymbol{k})} = -\frac{f_1(\boldsymbol{k})}{\tau(\boldsymbol{k})}, \qquad 6.1.20$$

iar ecuația Boltzmann în regim staționar, 6.1.16, capătă forma

$$\boldsymbol{v}\nabla_{\boldsymbol{r}} f + \frac{1}{\hbar}\boldsymbol{F}\nabla_{\boldsymbol{k}} f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) = \frac{f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t) - f_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})}{\tau(\boldsymbol{k})}. \qquad 6.1.21$$

Soluția ecuației 6.1.21 se poate căuta sub forma:

$$f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) = f_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) + f_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) + f_2(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) + \ldots$$

unde $f_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$, $f_2(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$ etc. sînt corecțiile de ordinul întîi, de ordinul doi etc. aduse funcției de distribuție la echilibru, adică funcției $f_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$. Neglijînd termenii de ordinul doi și superiori lui doi, soluția ecuației 6.1.21 se poate scrie (în primă aproximație) [4, 5]

$$f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) = f_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) + f_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}). \qquad 6.1.22$$

Abaterea funcției $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$ de la valoarea de echilibru se consideră suficient de mică (cîmpurile exterioare aplicate sînt slabe), pentru ca ipotezele de mai sus să fie adevărate. Corecția $f_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$, astfel introdusă, se poate scrie sub forma ([6]; vezi și [4]),

$$f_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) = -\frac{\partial f_0}{\partial W}\boldsymbol{k}\chi(W), \qquad 6.1.23$$

unde $\chi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$ este o funcție vectorială necunoscută, la găsirea căreia se reduce problema găsirii funcției $f_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$ și deci a soluției 6.1.22 a ecuației Boltzmann.

Luînd în considerare expresia 6.1.22, integrala de ciocnire dată de 6.1.20 devine

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocn.}} = \frac{1}{4\pi^3}\int_{(V_{\boldsymbol{k}})} w(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')\,f_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}', t) - f_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t)]\,d\tau_{\boldsymbol{k}'} = -\frac{f_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})}{\tau(\boldsymbol{k})}. \qquad 6.1.24$$

De aici se poate scoate expresia timpului de relaxare

$$\frac{1}{\tau(\boldsymbol{k})} = -\frac{1}{4\pi^3}\int_{(V_{\boldsymbol{k}})} w(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')\,\frac{f_1(\boldsymbol{k}') - f_1(\boldsymbol{k})}{f_1(\boldsymbol{k})}\,d\tau_{\boldsymbol{k}'}, \qquad 6.1.25$$

sau, ținînd seama de 6.1.22 și 6.1.23,

$$\frac{1}{\tau(\boldsymbol{k})} = \frac{1}{4\pi^3}\int_{(V_{\boldsymbol{k}})} w(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')\left[1 - \frac{\dfrac{\partial f}{\partial W'}\boldsymbol{k}'\chi(W')}{\dfrac{\partial f_0}{\partial W}\boldsymbol{k}\chi(W)}\right]d\tau_{\boldsymbol{k}'}, \qquad 6.1.26$$

Scanned with OKEN Scanner

Considerînd că ciocnirile electronilor cu neregularităţile reţelei sînt ciocniri elastice, înseamnă că energia se conservă, deci $W' = W$ şi respectiv

$$\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} \quad \text{şi} \quad |\boldsymbol{v}'| = |\boldsymbol{v}|, \tag{6.1.27}$$

dacă zonele de energie sînt sferice. În acest caz relaţia 6.1.26 devine

$$\frac{1}{\tau(\boldsymbol{k})} = \frac{1}{4\pi^3}\int_{(V_k)} w(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')\left[1 - \frac{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{\chi}(W)}{\boldsymbol{k}\boldsymbol{\chi}(W)}\right] \mathrm{d}\tau_{\boldsymbol{k}'}. \tag{6.1.28}$$

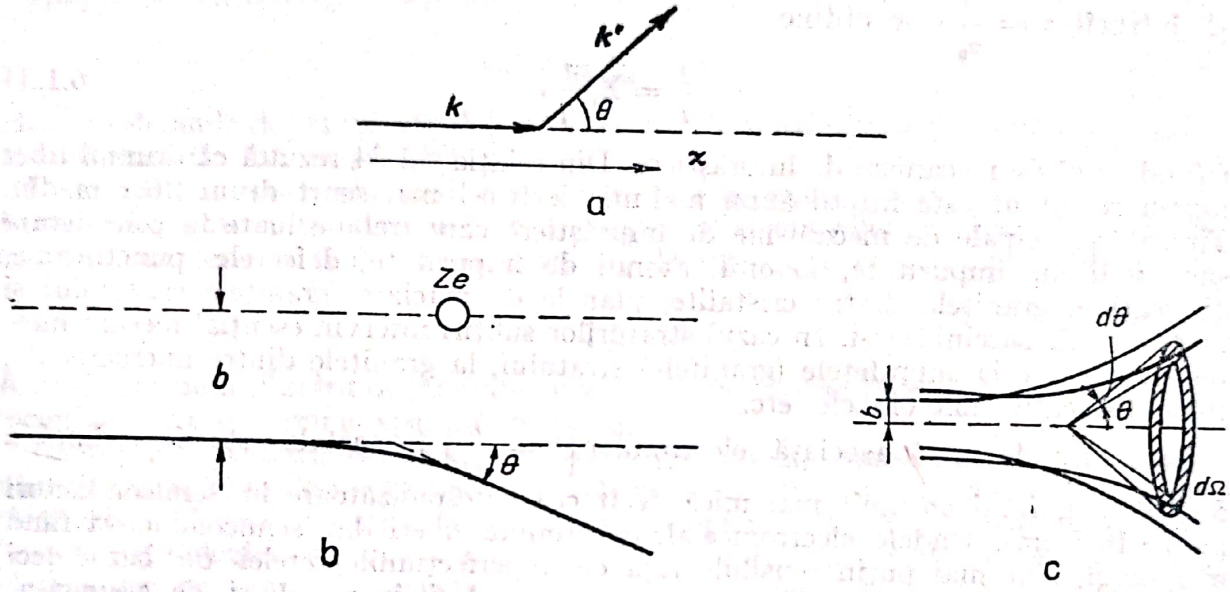


Fig. 6.2

Dacă vectorii $\boldsymbol{\chi}$, $\boldsymbol{k}'$ şi $\boldsymbol{k}$ sînt dirijaţi ca în figura 6.2, atunci se pot scrie proiecţiile

$$k_\chi = k, \quad k'_\chi = k' \cos\theta = k\cos\theta \tag{6.1.29}$$

unde θ este unghiul de deviaţie de la direcţia iniţială a electronului în urma ciocnirii. Atunci 6.1.28 devine

$$\frac{1}{\tau(\boldsymbol{k})} = \frac{1}{4\pi^3}\int_{(V_k)} w(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')\left[1 - \frac{k'_\chi}{k}\right] \mathrm{d}\tau_{\boldsymbol{k}}, \tag{6.1.30}$$

sau

$$\frac{1}{\tau(\boldsymbol{k})} = \frac{1}{4\pi^3}\int_{(V_k)} w(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')\,(1 - \cos\theta)\,\mathrm{d}\tau_{\boldsymbol{k}'}. \tag{6.1.31}$$

Din relaţia 6.1.1 se vede că timpul de relaxare depinde atît de energie (prin intermediul vitezei medii), cît şi de valoarea drumului liber mediu al purtătorilor. Mărimea drumului liber mediu este condiţionată de mecanismele de împrăştiere a purtătorilor, de natura şi concentraţia centrelor de împrăştiere şi de probabilitatea de ciocnire a purtătorilor cu diferite centre de împrăştiere. Orice neuniformitate a cristalului, care perturbă periodicitatea cîmpului reţelei, reprezintă centre de împrăştiere. Natura acestor centre este diferită şi prezintă particularităţi atît în cazul metalelor faţă de semiconductori, cît şi în cazul straturilor subţiri faţă de materialul masiv.

Scanned with OKEN Scanner

Orice proces de împrăştiere se poate caracteriza calitativ şi cantitativ, prin secţiunea eficace de împrăştiere σ. Totodată, probabilitatea de ciocnire (împrăştiere) w este invers proporţională cu timpul τ corespunzător drumului liber mediu, deci cu timpul de relaxare,

$$w = \frac{1}{\tau}. \qquad 6.1.32$$

Dacă există mai multe mecanisme de împrăştiere, atunci

$$w = \Sigma_i w_i \qquad 6.1.33$$

şi, întrucît $\tau = \frac{l}{v_0}$, se obţine

$$\frac{1}{l} = \Sigma_i \frac{1}{l_i}, \qquad 6.1.34$$

i fiind tipul de mecanism de împrăştiere. Din relaţia 6.1.34 rezultă că drumul liber mediu rezultant este întotdeauna mai mic decît cel mai scurt drum liber mediu. Tipurile principale de mecanisme de împrăştiere care trebuie luate în considerare sînt: ionii de impuritate, fononii, atomii de impuritate, defectele punctiforme, dislocaţiile, graniţele dintre cristalite, planele de maclare, graniţele cristalului şi purtătorii de sarcini înşişi. În cazul straturilor subţiri intervin esenţial mecanismele de împrăştiere la suprafeţele (graniţele) stratului, la graniţele dintre microcristale, microdislocaţii, micromacle etc.

Lungimea de undă asociată electronilor $\left(\lambda = \frac{\hbar}{mv}\right)$ în metale este de ordinul a $5 \cdot 10^{-8}$ cm, fiind cu mult mai mică decît cea corespunzătoare în semiconductori ($\sim 7 \cdot 10^{-7}$ cm). Undele electronice ale electronilor liberi din semiconductori fiind mai lungi, sînt mai puţin sensibile faţă de imperfecţiunile reţelei de bază, deci drumul liber mediu al electronilor este mai mare decît în metale şi, de asemenea, mobilităţile sînt mai mari. Dependenţa de temperatură a drumului liber mediu determină dependenţa de temperatură a constantelor de material τ, σ etc.; această dependenţă este condiţionată, evident, de mecanismele de împrăştiere.

Întrucît concentraţia de electroni liberi în semiconductor este mică (în comparaţie cu cea din metale), se poate neglija *împrăştierea electronilor pe electroni*. Ea trebuie luată în considerare în cazul semiconductorilor cu zone complexe şi cu concentraţii mari de purtători.

Împrăştierea pe impurităţile ionizate joacă un rol important mai ales la temperaturi joase cînd oscilaţiile reţelei sînt mici şi ca atare nu limitează lungimea drumului liber mediu. Exprimînd viteza v cu ajutorul relaţiei $v = \left(\frac{2W}{m^*}\right)^{1/2}$, timpul de relaxare a purtătorilor împrăştiaţi pe ionii de impuritate se poate pune sub forma [6]

$$\tau_I = \tau_{0_I} e^{3/2}, \qquad 6.1.35$$

unde

$$\tau_{0_I} = \frac{\varepsilon^2 (2n^*)^{1/2}}{e^4 \pi Z^2 N_I \ln\left[1 + \left(\frac{\varepsilon W}{Ze^2 N_I^{1/3}}\right)^2\right]}. \qquad 6.1.36$$

Analog, lungimea drumului liber se exprimă prin

$$l = v(k)\,\tau(k) = \tau_{0_I} \sqrt{\frac{2}{m^*}}\, W^2. \qquad 6.1.37$$

Scanned with OKEN Scanner

Aici N_I este numărul de ioni de impuritate din unitatea de volum, ε permitivitatea dielectrică a materialului, iar Ze sarcina totală a ionului.

Împrăștierea pe atomii neutri de impuritate și pe dislocații se face simțită mai ales la temperaturi joase. După cum au arătat calculele lui Pearson și Barden [9], inversul mobilității purtătorilor împrăștiați pe atomi neutri se exprimă, în funcție de concentrația N_n de centre neutre de împrăștiere, prin relația

$$\frac{1}{\mu_n} = 7{,}6 \cdot 10^{-22} N_n T^{1/2}. \qquad 6.1.38$$

Timpul de relaxare τ_n se exprimă [4, 6] prin relația

$$\tau_n = \frac{e m_n^*}{20\,\varepsilon \hbar^3} \frac{1}{N_n}, \qquad 6.1.39$$

adică nu depinde de temperatură și nici de energia purtătorilor de sarcini, ci numai de concentrația de impurități neutre.

Dislocațiile în semiconductorii de tip n se pot reprezenta sub forma unor șiruri de sarcini negative, pe care are loc împrăștierea electronilor. Timpul de relaxare în acest caz depinde și de concentrația N_d de dislocații conform formulei [4, 6],

$$\tau_d = \frac{3}{8\,vR} \cdot \frac{1}{N_d} \qquad 6.1.40$$

R fiind raza unui cilindru de lungime infinită dispus în jurul liniei de sarcini negative, înconjurat cu o sarcină spațială pozitivă.

Împrăștierea pe oscilațiile termice ale rețelei (pe fononi) reprezintă unul din mecanismele importante de împrăștiere a purtătorilor. Analiza mecanismelor de împrăștiere atît pe fononii acustici, cît și pe fononii optici se fac amănunțit în lucrările [4 ÷ 6, 10]. Calculele arată că timpul de relaxare pentru fenomenele de împrăștiere a electronilor pe oscilațiile acustice ale rețelei semiconductorilor atomici depinde de energie conform relației [4, 6]

$$\tau_a(k) = \frac{\tau_0}{m^{*3/2} T} W^{-1/2}, \qquad 6.1.41$$

unde

$$\tau_0 = \frac{9\pi\hbar^4 M v_s^2}{4\sqrt{2}\, C^2 a^2 k_B}. \qquad 6.1.42$$

În acest caz lungimea drumului liber mediu va fi

$$l = v\tau = \frac{9\pi}{4} \cdot \frac{\hbar^4 M v_s^2}{C^2 a^2 k_B m^{*2}} \frac{1}{T} = \frac{\sqrt{2}}{m^{*2}} \frac{1}{T}, \qquad 6.1.43$$

adică nu depinde de energia purtătorilor de sarcini. În aceste formule M este masa atomului, a constanta rețelei, v_s viteza sunetului, iar C așa-numita *constantă Bloch*, constantă legată de proprietățile elastice și structurale ale materialului [9 ÷ 11].

În cazul fononilor optici în cristalele ionice, pentru $T \ll \theta$ și grade mici de impurificare, se obține [9, 12]

$$\tau_0 = \frac{a^3 M}{2\pi\sqrt{2m^*}} \cdot \frac{(\hbar\omega_0)^{3/2}}{(\gamma Ze^2)^2} (e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1), \qquad 6.1.44$$

iar pentru grade mari de impurificare [9,13]

$$\tau_0 = \frac{Ma^3}{2\pi\sqrt{2m^*}} \frac{(\hbar\omega_0)^{3/2}}{(\gamma Ze^2)^2} (e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1)(1 - f_0). \qquad 6.1.45$$

Scanned with OKEN Scanner

Aici ω_0 este frecvența maximă a oscilațiilor optice longitudinale, θ temperatura Debye, Ze sarcina ionului, γ un factor care caracterizează polarizarea ionilor, iar f_0 funcția de distribuție Fermi. Cercetările sistematice asupra împrăștierii pe fononii optici, în special pentru temperaturi mai mari decît temperatura Debye, au fost făcute de Plăviţu [14 ÷ 17].

De obicei la o temperatură dată predomină unul sau altul din mecanismele de împrăștiere. Dacă, dimpotrivă, predomină două sau mai multe mecanisme, atunci se poate considera (în primă aproximație) că mobilitățile purtătorilor, care sînt invers proporționale cu timpurile de relaxare, se pot însuma după *regula lui Mathiessen*

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} + \frac{1}{\mu_3} + \ldots \qquad 6.1.46$$

Această relație este similară cu expresia 6.1.34, fiind oarecum și condiționată de această relație.

6.2. Conductibilitatea electrică a straturilor subțiri metalice și semiconductoare. Efectul de dimensiune

În teoria fenomenelor de transport conductibilitatea electrică este un tensor [4, 5, 18)

$$\boldsymbol{j} = \sigma \boldsymbol{E}. \qquad 6.2.1$$

În corpurile solide cu suprafețe izoenergetice sferice și masă efectivă scalară, egalitatea 6.2.1 are aceeași formă pentru orice direcții ale cîmpului și curentului în cristal. Pentru a afla forma explicită a densității de curent $\boldsymbol{j}$ trebuie cunoscut numărul de purtători care participă la conducție.

În elementul de volum $d\tau_{\boldsymbol{k}}$ al cristalului de volum egal cu unitatea, cantitatea de electroni este egală cu (v. 6.1.19)

$$dn = f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) \frac{d\tau_{\boldsymbol{k}}}{4\pi^3} = f(\boldsymbol{k}) \frac{d\tau_{\boldsymbol{k}}}{4\pi^3}. \qquad 6.2.2$$

Acești electroni se mișcă sub acțiunea cîmpului electric $\boldsymbol{E}$ cu viteza $\boldsymbol{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\boldsymbol{k}}$ creînd curentul elementar

$$d\boldsymbol{j} = -e\boldsymbol{v} f(\boldsymbol{k}) \frac{d\tau_{\boldsymbol{k}}}{4\pi^3}. \qquad 6.2.3$$

Întreaga densitate de curent va fi (v. și 6.1.22)

$$\boldsymbol{j} = \frac{e}{4\pi^3} \int_{(V_{\boldsymbol{k}})} \boldsymbol{v} f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})\, d\tau_{\boldsymbol{k}} = \frac{e}{4\pi^3} \int_{(V_{\boldsymbol{k}})} \boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) [f_0(\boldsymbol{k}) + f_1(\boldsymbol{k})]\, d\tau_{\boldsymbol{k}}. \qquad 6.2.4$$

Ținînd seama că $f_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$ este o funcție pară iar $v(\boldsymbol{k}) f_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$ o funcție impară care prin integrare conduce la un rezultat nul (condiții de echilibru termodinamic), relația 6.2.4. devine

$$\boldsymbol{j} = \frac{e}{4\pi^3} \int_{(V_{\boldsymbol{k}})} \boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) f_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})\, d\tau_{\boldsymbol{k}}. \qquad 6.2.5$$

Scanned with OKEN Scanner

Funcția de distribuție de neechilibru $f_1(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k})$ se află din ecuația Boltzmann pentru regim staționar (v. și 6.1.21)

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{cîmp}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocn.}} = -\frac{f_1(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k})}{\tau(\boldsymbol{k})}. \tag{6.2.6}$$

Asupra electronului de energie $W = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}$ aflat în cîmpul electric $\boldsymbol{E}$ acționează forța

$$\boldsymbol{F} = \hbar \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t} = -e\boldsymbol{E}. \tag{6.2.7}$$

Presupunînd semiconductorul (metalul) omogen, rezultă că $\nabla_r f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}) = 0$ și, ca atare, $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocn.}}$ va varia doar în raport cu timpul prin intermediul lui $\boldsymbol{k}$ (deci al energiei E)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{cîmp}} = \frac{\partial f}{\partial W}\frac{\partial W}{\partial \boldsymbol{k}}\frac{\partial \boldsymbol{k}}{\partial t}. \tag{6.2.8}$$

Ținînd seama de 6.2.7, relația 6.2.8 devine

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{cîmp}} = -\frac{e\hbar}{m^*}\frac{\partial f}{\partial W}(\boldsymbol{k}\boldsymbol{E}) = \frac{f_1(\boldsymbol{k})}{\tau(\boldsymbol{k})}. \tag{6.2.9}$$

Luînd în considerare că $\boldsymbol{v} = \frac{1}{\hbar}\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}$ și înlocuind relația 6.2.9 în 6.2.6, se obține $\boldsymbol{j}_n$ (pentru electroni)

$$\boldsymbol{j}_n = -\frac{e^2\hbar^2}{4\pi^3 m_n^{*2}}\int_{(V_k)} \tau_e \frac{\partial f_n}{\partial W}(\boldsymbol{k}\boldsymbol{E})\,\boldsymbol{k}\,\mathrm{d}\tau_k \tag{6.2.10}$$

în care τ_e reprezintă timpul de relaxare pentru electroni.

Ecuația 6.2.10 se rezolvă ținînd seama că funcția de neechilibru $f_n(\boldsymbol{k})$ se deosebește foarte puțin de funcția de echilibru $f_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k})$, ceea ce permite înlocuirea ei în relația 6.2.10 cu funcția f_0. Aici intervine și deosebirea dintre metale și semiconductori, funcția de distribuție pentru metale și semiconductori degenerați fiind funcția Fermi-Dirac

$$f_{0_n} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{W-F}{k_B T}} + 1}, \tag{6.2.11}$$

iar pentru semiconductorii nedegenerați funcția Boltzmann

$$f_{0_s} = \mathrm{e}^{\frac{F-W}{k_B T}} = C\mathrm{e}^{-\frac{W}{k_B T}}. \tag{6.2.12}$$

În acest ultim caz cantitatea de electroni din zona de conducție este dată de relația (v. [2], p. 57]

$$n = N_c \mathrm{e}^{-\frac{W_c - F}{k_B T}} \tag{6.2.13}$$

care poate fi pusă în corespondență cu $\frac{\partial f_0}{\partial W}$ obținută prin derivarea relației 6.2.12

$$\frac{\partial f}{\partial W} = -\frac{1}{k_B T}\mathrm{e}^F \mathrm{e}^{-W/k_B T} = -\frac{n}{N_c k_B T}\mathrm{e}^{-W/k_B T}. \tag{6.2.14}$$

Scanned with OKEN Scanner

Atunci integrala 6.2.10 devine

$$\boldsymbol{j}_n = \frac{e^2\hbar^2 n}{4\pi^3 m_n^{*2} k_B T N_c} \int_{(V_k)} \tau_e \, e^{-W/k_B T} \, (\boldsymbol{kE})\, \boldsymbol{k} \, d\tau_{k'}. \qquad 6.2.15$$

Rezolvarea integralei (v. [4 ÷ 6]) conduce la expresia

$$\boldsymbol{j}_n = \frac{e^2 n}{m_n^*} \boldsymbol{E} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \tau_e \, e^{-\alpha} \, \alpha^{3/2} \, d\alpha = \frac{ne^2}{m_n^*} \langle \varkappa^* \rangle = e\mu_n n \boldsymbol{E} = \sigma_n \boldsymbol{E}. \qquad 6.2.16$$

Aici s-a folosit notaţia $\alpha = W/k_B T$ şi s-a ţinut seama că

$$N_c = 2\left(\frac{2\pi m_n^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \varkappa^* = \frac{\tau}{e} \boldsymbol{Q}, \qquad 6.2.17$$

$\boldsymbol{Q}$ fiind un factor care caracterizează acţiunile externe. Analog se găseşte densitatea de curent $\boldsymbol{j}_p$ dată de goluri

$$\boldsymbol{j}_p = \frac{e^2 p \langle \tau_p \rangle}{m_p^*} \boldsymbol{E} = ep\mu_p \boldsymbol{E} = \sigma_p \boldsymbol{E}. \qquad 6.2.16, \text{ a}$$

Din 6.2.16 se observă că mobilitatea electronilor μ_n este dată de valoarea medie a timpului de relaxare pentru electroni

$$\mu_n = \frac{e\langle \tau_e \rangle}{m_n^*}, \qquad 6.2.18$$

spre deosebire de relaţia $\mu = \frac{e}{m}\tau$ găsită din considerente clasice (v. § 6.1.1). Înlocuind pe 6.2.18 în 6.2.16 se obţine

$$\langle \tau_e \rangle = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \tau_e \, e^{-\alpha} \alpha^{3/2} \, d\alpha. \qquad 6.2.19$$

Similar se poate scrie din 6.2.16, a

$$\langle \tau_p \rangle = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \tau_p \, e^{-\alpha} \alpha^{3/2} \, d\alpha \qquad 6.2.19, \text{ a}$$

şi

$$\mu_p = \frac{e\langle \tau_p \rangle}{m_p^*}. \qquad 6.2.18, \text{ a}$$

Cum conducţia electrică dată de goluri este $\sigma_p = en\mu_p$, rezultă valoarea totală a densităţii de curent în semiconductorii cu două tipuri de purtători de sarcină

$$\boldsymbol{j} = \boldsymbol{j}_n + \boldsymbol{j}_p = (\sigma_n + \sigma_p)\, \boldsymbol{E} = \sigma \boldsymbol{E}.$$

În multe lucrări se foloseşte valoarea lui τ mediată peste energii

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^\infty \alpha^{3/2} \, e^{-\alpha} \tau(\alpha) \, d\alpha}{\int_0^\infty \alpha^{3/2} \, e^{-\alpha} \, d\alpha} = \langle W\tau \rangle. \qquad 6.2.20$$

Pentru formula generală a dependenţei timpului de relaxare de energie (v. şi 6.1.35)

$$\tau = \tau_0 W^p \quad \text{sau} \quad \tau = \tau_0' \alpha^p, \qquad 6.2.21$$

Scanned with OKEN Scanner

în cazul semiconductorilor nedegenerați expresia 6.2.20 devine

$$\tau = \tau_0' \frac{\Gamma\left(\frac{5}{2} + p\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}, \quad p = \left(0;\ \frac{1}{2};\ 1;\ \frac{3}{2};\ 2;\ \frac{5}{2};\ -\frac{1}{2};\ -\frac{3}{2}\ \text{etc}\right) \qquad 6.2.22$$

în care p ia valori corespunzătoare diferitelor cazuri practice [4, 5].

În semiconductorii degenerați (și în metale) valoarea medie a timpului de relaxare coincide cu timpul de relaxare a purtătorilor de sarcini care se află pe suprafața Fermi, adică

$$\langle\tau\rangle \simeq \tau(F). \qquad 6.2.23$$

În cazul straturilor subțiri drumul liber mediu devine comparabil cu grosimea stratului, deci pentru respectivele straturi trebuie să se țină seama de mecanismul suplimentar de împrăștiere a purtătorilor pe suprafețele probei.

Pentru fenomenele legate de dimensiunile finite ale stratului, cînd grosimea d, a acestuia devine comparabilă cu lungimea l a drumului liber mediu al purtătorilor s-a adoptat denumirea de *efect de dimensiune*. El intervine atît în calculul electron-conductibilității straturilor, cît și în calculul mobilității purtătorilor, coeficienților termoelectrici și termomagnetici, efectului Hall, efectelor fotoelectrice, precum și în alte fenomene de transport din sistemele peliculare.

Efectul de dimensiune a fost luat în considerare mai întîi de Thomson [19], apoi de Fuchs [20], Sondheimer [21], Chambers [22], Ham și Mattis [23], Price [24], Lucas [25], Soffer [26] și mulți alții. Calculul coeficienților cinetici în ipoteza efectului de dimensiune a fost extins la straturile semiconductoare de către Schrieffer[27] care a ținut seama de faptul că, spre deosebire de metale, la suprafața peliculelor semiconductoare apare o barieră de potențial datorită acumulării de sarcină spațială la suprafață.

Pe lîngă timpul de relaxare τ_i, caracteristic fenomenelor de transport din interiorul stratului, trebuie să se țină seama de timpul de relaxare τ_s al electronilor care suferă împrăștieri pe suprafețele stratului; prin urmare valoarea medie a timpului de relaxare va fi

$$\frac{1}{\bar{\tau}} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_s}. \qquad 6.2.24$$

În continuare sînt redate succint unele rezultate ale teoriei Fuchs-Sondheimer asupra efectului de dimensiune în straturile subțiri [20, 21, 28, 29].

Se consideră un strat metalic de grosimea d, cu suprafețele paralele cu planul xoy (fig. 6.3), a cărui structură este omogenă în planul xoy, deci în ecuația Boltzmann

$$v\nabla_r f + \frac{1}{\hbar}(F\nabla_k f) = -\frac{f_1(r, k)}{\tau(k)}, \qquad 6.2.25$$

termenul $\nabla_r f$ este nul. În [21] se consideră că asupra probei acționează deopotrivă atît un cîmp electric, cît și un cîmp magnetic, astfel încît 6.2.25 se scrie

$$\frac{e}{\hbar}\left[E + vB\right]\nabla_k f = -\frac{f_1(k)}{\tau}. \qquad 6.2.26$$

Scanned with OKEN Scanner

În cele ce urmează se ia $\boldsymbol{B} = 0$ adică se consideră numai acțiunea cîmpului electric de componente $(E_x, 0, 0)$ în planul stratului. Proba fiind omogenă după direcțiile ox și oy, înseamnă că

$$f_0 = f_0(\boldsymbol{k}) \quad \text{și} \quad f_1 = f_1(z, \boldsymbol{v}).$$

Ecuația 6.2.26 devine atunci

$$v_z \frac{\partial f_1}{\partial z} - \frac{e}{\hbar} E_x \frac{\partial f_1}{\partial k_x} - \frac{e}{\hbar} E_x \frac{\partial f_0}{\partial k_x} = -\frac{f_1}{\tau}. \qquad 6.2.27$$

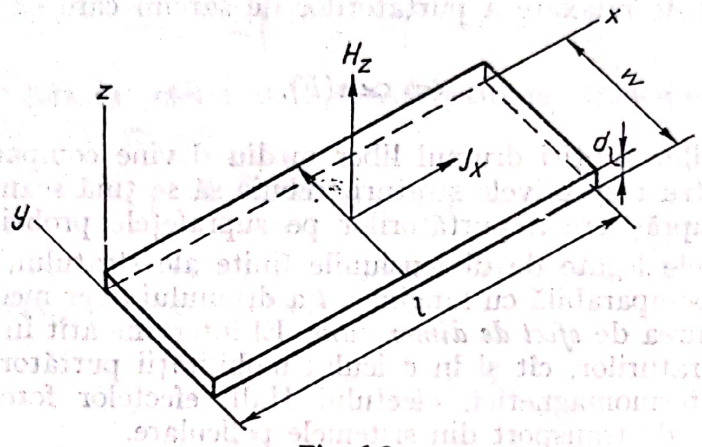


Fig. 6.3

În ipoteza unor cîmpuri slabe se poate neglija termenul $-\frac{e}{\hbar} E_x \frac{\partial f_1}{\partial k_x}$, deci 6.2.27 devine

$$v_z \frac{\partial f_1}{\partial z} + \frac{f_1}{\tau(\boldsymbol{k})} = \frac{e}{\hbar} E_x \frac{\partial f_0}{\partial k_x}, \qquad 6.2.28$$

sau

$$\frac{\partial f_1}{\partial z} + \frac{f_1}{\tau v_z} = \frac{eE_x}{\hbar v_z} \frac{\partial f_0}{\partial k_x}. \qquad 6.2.28, \text{a}$$

În final se obține o ecuație cu membrul drept nedepinzînd de $\boldsymbol{r}$ (adică este constant)

$$\frac{\partial f_1}{\partial z} + \frac{f_1}{\tau v_z} = \frac{eE_x}{m v_z} \frac{\partial f_0}{\partial v_x}. \qquad 6.2.28, \text{b}$$

Soluția ecuației 6.2.28,b va fi [20, 29] de forma

$$f_1(\boldsymbol{v}, z) = \frac{e\tau E_x}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} [1 + F(\boldsymbol{v})\, \mathrm{e}^{-z/\tau v_z}], \qquad 6.2.29$$

în care $F(\boldsymbol{v})$ este o funcție arbitrară de $\boldsymbol{v}$ ce se poate determina din condițiile la limită (la suprafețele stratului).

La început se presupune că împrăștierea electronilor pe suprafețele stratului este inelastică adică nu se supune legilor reflexiei.

Dacă $f_1(\boldsymbol{v}, z)$ este numărul de electroni din unitatea de volum care au ordonata z și viteza $\boldsymbol{v}$, atunci $f_1^+(+v_z, 0)$ este numărul de electroni din unitatea de volum care au ordonata $z = 0$ (fața inferioară a stratului) și componenta v_z după axa oz a vitezei, componentele v_x și v_y fiind arbitrare; aceștia sînt electronii incidenți pe fața $z = 0$.

Scanned with OKEN Scanner

Analog rezultă și funcția $f_1^-(-v_z, d)$ pentru electronii care pleacă de la suprafața considerată (cu $v_z < 0$). Condițiile la limită sînt satisfăcute alegînd în așa fel pe $F(v)$ încît să rezulte cele două valori corespunzătoare pentru f_1[20, 29]:

$$f_1^+(v, z) = \frac{e\tau E}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} (1 - e^{-z/\tau v_z}), \quad (v_z > 0),$$
$$f_1^-(v, z) = \frac{e\tau E}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_z} (1 - e^{\frac{d-z}{\tau v_z}}), \quad (v_z < 0). \qquad 6.2.30$$

Aceste relații se găsesc punînd condițiile la limită (la granițe):

$$f_1(v, 0) = 0, \text{ pentru } v_z > 0,$$
$$f_1(v, d) = 0, \text{ pentru } v_z < 0,$$

adică punînd pe rînd $z = 0$ și apoi $z = d$ în formula 6.2.29.

Pentru a găsi conductibilitatea σ, se va calcula densitatea de curent j_x conform formulei 6.2.5

$$j_x(z) = \frac{e}{4\pi^3} \int_{(V_k)} v_x f_1 \, d\tau_k. \qquad 6.2.31$$

Trecînd la spațiul vitezelor, integrala 6.2.31 se scrie

$$j_x(z) = \frac{e}{4\pi^3} \left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 \int v_x f_1 \, dv_x \, dv_y \, dv_z. \qquad 6.2.32$$

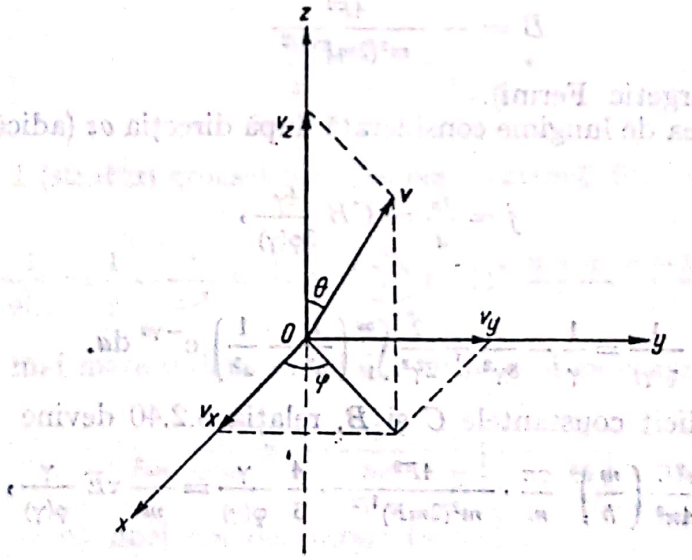


Fig. 6.4

Trecînd la coordonate polare în spațiul vitezelor (figura 6.4) rezultă

$$v_z = v \cos \theta = \frac{v}{a}, \quad \text{unde} \quad a = \frac{1}{\cos \theta}. \qquad 6.2.33$$

Relația 6.2.32 se scrie

$$j_x = \frac{e}{4\pi^3} \left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 \iiint v \sin \theta \cos \varphi \, f_1 v^2 \sin \theta \, dv \, d\theta \, d\varphi, \qquad 6.2.34$$

sau

$$j_x(z) = \frac{e}{4\pi^3}\left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 \iiint v^3 \sin_0^2\theta\, f_1 \cos\varphi\, dv\, d\theta\, d\varphi. \qquad 6.2.35$$

cu

$$0 \leqslant \theta \leqslant \pi, \quad 0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi, \quad v \in [0, +\infty]. \qquad 6.2.36$$

Ţinînd seama de expresiile 6.2.30 pentru f_1, precum şi de relaţiile 6.2.33, integrala 6.2.35 devine

$$J_x(z) = \frac{e}{4\pi^3}\left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 \left\{\int_{-\infty}^{-1} da \iint v^3 \frac{a^2-1}{a^2} \frac{e\tau E}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial v_x} (1 - e^{(d-z)/\tau v_z}) \cos\varphi \frac{da}{a} \cdot \frac{1}{\sqrt{a^2-1}}\, d\varphi + \right.$$

$$\left. + \int_1^{+\infty} da \iint v^3 \frac{a^2-1}{a^2} \frac{e\tau E}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial v_x} (1 - e^{-z/\tau v_z}) \cos\varphi \frac{da}{a} \frac{1}{\sqrt{a^2-1}}\, d\varphi \right\}. \qquad 6.2.37$$

Introducînd unele notaţii simplificatoare şi folosind procedee adecvate de integrare după energie (pe limita Fermi), Sondheimer ajunge la expresia

$$j_x = CB\frac{4d\gamma}{3}\left[\frac{1}{\gamma} - \frac{3}{8\gamma^2} + \frac{3}{2\gamma^2}\int_{+1}^{+\infty}\left(\frac{1}{a^3} - \frac{1}{a^5}\right) e^{-\gamma a}\, da. \right. \qquad 6.2.38$$

În relaţia 6.2.38 cu γ s-a notat raportul $\frac{d}{l}$ (l = drumul liber mediu), iar cu C şi B constantele

$$C = -\frac{e}{4\pi^3}\left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 \frac{\pi e \tau E}{m}$$

$$B = -\frac{4F^2}{m^2(2mF)^{1/2}} \qquad 6.2.39$$

(F fiind nivelul energetic Fermi).

Curentul pe unitatea de lungime considerată după direcţia *oz* (adică după grosime) este

$$j = \frac{j_x}{d} = CB\frac{4\gamma}{3\varphi(\gamma)}, \qquad 6.2.40$$

unde (v. 6.2.38)

$$\frac{1}{\varphi(\gamma)} = \frac{1}{\gamma} - \frac{3}{8\gamma^2} + \frac{2}{2\gamma^2}\int_1^{\infty}\left(\frac{1}{a^3} - \frac{1}{a^5}\right) e^{-\gamma a}\, da. \qquad 6.2.41$$

Dacă se scriu explicit constantele C şi B, relaţia 6.2.40 devine

$$j = \frac{e^2E}{4\pi^3}\left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 \frac{\tau\pi}{m} \cdot \frac{4F^2}{m^2(2mF)^{1/2}} \cdot \frac{4}{3} \frac{\gamma}{\varphi(\gamma)} = \frac{ne^2}{m}\tau E \frac{\gamma}{\varphi(\gamma)}, \qquad 6.2.42$$

sau

$$j = \sigma_0 \frac{\gamma}{\varphi(\gamma)} E = \sigma E, \qquad 6.2.43$$

unde $\sigma_0 = \frac{ne^2}{m}\tau$ este conductibilitatea electrică în proba masivă ($z = \infty$). Din ultima relaţie rezultă

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{\varphi(\gamma)}{\gamma}, \qquad 6.2.44$$

σ fiind conductibilitatea stratului subţire ($z = d$).

Scanned with OKEN Scanner

Se deosebesc două cazuri pentru valorile lui γ în funcție de grosimea stratului:

$$\gamma \ll 1 \text{ și } \gamma \gg 1. \qquad 6.2.45$$

Pentru cazul $\gamma \ll 1$, funcția 6.2.41 se poate dezvolta în serie după puterile lui γ[20]:

$$\frac{1}{\varphi(\gamma)} = \frac{3}{4}(1 - \beta - \ln\gamma) + \frac{1}{2}\gamma - \frac{1}{192}\gamma^2[31 - 12\beta - \ln\gamma] +$$

$$+ 3\sum_{n=3}^{\infty}(-1)^n \frac{\gamma^n}{(n-2)\,n\,(n+2)!}, \quad \beta = \text{constanta lui Euler.} \qquad 6.2.46$$

În această relație, o valoare apreciabilă are $\ln\gamma$ din primul termen, astfel încît 6.2.46 se scrie:

$$\frac{1}{\varphi(\gamma)} \simeq -\frac{3}{4}\ln\gamma. \qquad 6.2.47$$

Rezultă că în cazul straturilor foarte subțiri, pentru care $\gamma \ll 1$, raportul 6.2.44 al conductibilităților este

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} \approx -\frac{4}{3}\frac{1}{\gamma\ln\gamma} = \frac{4}{3}\frac{1}{\ln\left(\frac{1}{\gamma}\right)}, \qquad 6.2.48$$

sau

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{4}{3}\frac{1}{\gamma\ln\left(\frac{1}{\gamma}\right)}. \qquad 6.2.49$$

Pentru $\gamma \gg 1$ (straturi groase) Sondheimer dezvoltă funcția $\varphi(\gamma)$ în serie asimptotică [20]

$$\frac{1}{\varphi(\gamma)} = \frac{1}{\gamma} - \frac{3}{8\gamma^2} + \frac{1}{16}e^{-\gamma}\sum_{n=4}^{\infty}(-1)^n\frac{(n+4)\,(n-3)\,(n-1)!}{\gamma^n}. \qquad 6.2.50$$

Contribuția mai mare o dau primii doi termeni și ca atare

$$\frac{1}{\varphi(\gamma)} \approx \frac{1}{\gamma} - \frac{3}{8\gamma^2} = \frac{1}{\gamma}\left(1 - \frac{3}{8\gamma}\right). \qquad 6.2.51$$

Rezultă (în urma unei noi dezvoltări în serie)

$$\varphi(\gamma) = \gamma\frac{1}{1 - \frac{3}{8\gamma}} \approx \gamma\left(1 + \frac{3}{8\gamma}\right). \qquad 6.2.52$$

În acest caz ($\gamma \gg 1$) relația 6.2.14 capătă forma

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} \approx 1 + \frac{3}{8\gamma}, \qquad 6.2.53$$

numită și *formula Nordheim* sau *formula Planck-Weale.*

Scanned with OKEN Scanner

În aceste calcule s-a considerat că împrăștierea electronilor pe suprafață se face inelastic. O parte din purtătorii de sarcină sînt însă reflectați înapoi de suprafața stratului, mai ales dacă acesta este un strat semiconductor, datorită sarcinii superficiale (vezi nivelele stărilor de suprafață).

Împrăștierea particulelor pe suprafață se poate face fie elastic (reflexie), fie inelastic. În primul caz, componenta vitezei particulei, tangențială la suprafață, nu se modifică și deci nu trebuie să se modifice nici mobilitatea particulelor. În al doilea caz, împrăștierea fiind inelastică, mobilitatea particulelor (în lungul suprafeței) se modifică și anume, se micșorează.

Deși aceste procese la suprafață nu sînt încă pe deplin clarificate, se pare că reflexia joacă un rol important la temperaturi scăzute, în timp ce la temperatura camerei și a temperaturilor mai apropiate de aceasta, predomină împrăștierea inelastică care s-ar datora unor ciocniri cu fononii de la suprafață și cu impuritățile de la suprafață. Dacă se notează probabilitatea de reflexie cu p, iar probabilitatea de împrăștiere inelastică cu $1-p$, atunci condițiile la limită se modifică în mod corespunzător:

$$\begin{aligned} f_0 + f_1^+(v, z) &= p[f_0 + f_1^-(-v_z, 0)] + (1-p) f_0 \quad \text{pentru } z = 0, \\ f_0 + f_1^-(v, z) &= p[f_0 + f_1^+(-v_z, d)] + (1-p) f_0 \quad \text{pentru } z = d. \end{aligned} \tag{6.2.54}$$

Aceste ecuații determină pe $F(v)$, iar din 6.2.29 se obțin cele două valori pentru f_1 analoage cu 6.2.30 (v. și [20, 29]):

$$\left.\begin{aligned} f_1^+(v, z) &= \frac{e\tau E}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x}\left[1 - \frac{1-p}{1-p\,\mathrm{e}^{-d/\tau v_z}}\,\mathrm{e}^{-z/\tau v_z}\right], \quad (v_z > 0), \\ f_1^-(v, z) &= \frac{e\tau E}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_z}\left[1 - \frac{1-p}{1-p\,\mathrm{e}^{d/\tau v_z}}\,\mathrm{e}^{(d-z)/\tau v_z}\right], \quad (v_z < 0). \end{aligned}\right\} \tag{6.2.55}$$

Similar se calculează conductibilitatea efectivă, rezultînd în final [29, 20, 26]:

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} \approx \frac{4}{3}\,\frac{1-p}{1+p}\,\frac{1}{\gamma \ln\left(\frac{1}{\gamma}\right)} = \frac{\rho}{\rho_0} \quad \text{pentru } \gamma \ll 1, \quad p < 1, \tag{6.2.56}$$

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} \approx 1 + \frac{3(\gamma - p)}{8\gamma} = \frac{\rho}{\rho_0} \qquad \text{pentru } \gamma \gg 1. \tag{6.2.57}$$

Se observă că punînd $p = 0$ se obțin relațiile 6.2.49 și 6.2.53 corespunzătoare împrăștierii inelastice. Calculele lui Fuchs se bazează pe presupunerea că valoarea lui p este aceeași pentru ambele suprafețe ale stratului; considerînd că valorile acestui coeficient pe cele două suprafețe sînt p și q, Lucas [25] a obținut expresii mai generale pentru raportul $\frac{\sigma}{\sigma_0}$:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3}{4}\,\frac{(1+p)(1+q)\,\gamma \ln\left(\frac{1}{\gamma}\right)}{1-pq} \quad (\gamma \ll 1), \tag{6.2.58}$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{3}{8\gamma}\left(1 - \frac{p+q}{2}\right) \quad (\gamma \gg 1). \tag{6.2.59}$$

Scanned with OKEN Scanner

Din comparația acestor relații cu 6.3.56 și 6.2.57 rezultă că cele două teorii coincid dacă în ultimele relații se introduce o probabilitate efectivă ce variază între limitele:

$$p_{ef} \approx \frac{p+q}{2} - \frac{\left[\frac{p-q}{2}\right]^2}{1+\frac{p+q}{2}} \quad \text{pentru } \gamma \ll 1 \qquad 6.2.60$$

și

$$p_{ef} \approx \frac{p+q}{2} \qquad \text{pentru } \gamma \gg 1. \qquad 6.2.61$$

Teoria Fuchs-Sondheimer se poate aplica la semiconductori numai în cazul concentrațiilor mari de purtători pe suprafața probelor, deci în cazul straturilor de acumulare și a straturilor de inversie [27]. Calculele au fost făcute de Schrieffer pentru straturi de tip n a căror grosime d, în ipoteza suprafețelor izoenergetice netede și sferice și a egalității densității electronilor din strat cu cea din materialul masiv. Timpul de relaxare se consideră constant, valoarea lui medie fiind determinată de împrăștierea în volum și pe suprafață, conform formulei 6.2.24

$$\frac{1}{\tau_{st}} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_i}. \qquad 6.2.24'$$

Mărimea τ_s se poate calcula din raportul dintre distanța medie a purtătorilor față de suprafață, adică d, și viteza medie v_z în direcția oz, adică

$$\tau_z = \frac{d}{v_z} - \frac{d}{l}\tau_i = \gamma\tau_i. \qquad 6.2.62$$

Drumul liber mediu $l = \tau_i v_z$ satisface relația

$$l = \mu_i \frac{h}{e}\left(\frac{3}{8\pi} n_i\right)^{1/3}, \qquad 6.2.63$$

unde μ_i este mobilitatea purtătorilor în volum, iar h constanta lui Planck.

Ca și în cazul materialului masiv, mobilitatea medie a electronilor în strat este determinată de raportul

$$\mu_{st} = e\frac{\tau_{st}}{m^*}. \qquad 6.2.64$$

Înlocuind pe τ_{st} din 6.2.24' și ținînd seamă de relația 6.2.62 se obține

$$\mu_{st} = \mu_i \frac{\gamma}{1+\gamma} = \frac{\mu_i}{1+\frac{1}{\gamma}}. \qquad 6.2.65$$

Din 6.2.65 se vede că mobilitatea purtătorilor în strat scade cu scăderea grosimii acestuia, devenind comparabilă cu μ_i (cea pentru materialul masiv) numai pentru $\gamma \gg 1$.

Dacă se consideră, că de fapt împrăștierea purtătorilor pe suprafețele stratului nu se face complet inelastic, atunci mărimea $\frac{1}{\tau_s}$ trebuie înlocuită cu $\frac{1-p}{\tau_s}$ ceea ce

Scanned with OKEN Scanner

este echivalent cu a schimba pe d din 6.2.62 cu $\frac{d}{1-p}$. În acest caz μ_{st} se obține sub forma

$$\mu_{st} = \frac{\mu_i}{1 + \frac{1-p}{\gamma}}. \qquad 6.2.66$$

Conductibilitatea electrică a straturilor subțiri semiconductoare se exprimă prin formule similare celor din cazul metalelor (v. 6.2.42 ÷ 6.2.59). După cum a arătat Minn, dacă se introduc condițiile la limită astfel încît să exprime faptul că toți purtătorii, care cad pe suprafață sub un unghi față de normală mai mic decît θ, suferă împrăștiere inelastică, iar în caz contrar, suferă împrăștiere elastică (reflexie), se obțin relațiile pentru conductibilitatea electrică a straturilor subțiri sub forma [31, 29]:

$$\sigma_{st} = en_i\mu_i\left(1 - \frac{3}{8}\gamma\sin^2\theta\right), \quad (\gamma \gg 1), \qquad 6.2.67$$

$$\sigma_{st} = en_i\mu_i\left[\frac{3}{2}\cos\theta\left(1 - \frac{\cos^2\theta}{3}\right)\right], \quad (\gamma \ll 1). \qquad 6.2.68$$

După cum se vede, fenomenele electrice de conducție care au loc în straturile subțiri (metalice, semiconductoare) sînt strîns legate de fenomenele electrice care au loc în materialul masiv, cu deosebirea că sînt caracterizate prin valori efective mai mici (mobilitate, conductibilitate etc.), aceste abateri fiind reprezentate prin niște termeni de corecție ce depind de geometria peliculei și de mecanismele de împrăștiere specifice straturilor subțiri.

În ceea ce privește conductibilitatea electrică în straturile subțiri dielectrice și în special în oxizi, aceasta prezintă unele caracteristici specifice. Datorită faptului că zona interzisă a dielectricilor este mare, zona de valență complet ocupată, iar zona de conducție complet goală, în dielectrici nu este posibilă conductibilitatea electrică exceptînd slaba conductibilitate ionică (la temperaturi ridicate). De obicei, pentru a asigura o conductibilitate în dielectrici se introduc suplimentar purtători care sînt apoi activați, sau se injectează purtători prin contacte. În acest ultim caz stratul dielectric se plasează între doi electrozi metalici alcătuind un sistem metal-oxid (dielectric) — metal (prescurtat (MOM) de tip condensator. Un asemenea sistem poate funcționa ca un dispozitiv electronic pasiv (condensator) sau activ (diodă) (v. cap. 9).

Transportul purtătorilor prin straturile dielectrice plasate între cei doi electrozi se asigură prin mai multe tipuri de mecanisme, în special prin efect tunel, emisie termoelectronică (de tip Schottky), prin salturi între centre de captură (capcane) etc. [151 ÷ 168, 29]. Considerațiile din aceste lucrări sînt valabile și pentru straturile amorfe (semiconductoare sau dielectrice) în care conductibilitatea electrică este asigurată tot prin salturi între stări localizate în special pentru temperaturi joase [161 ÷ 163]. În cazul straturilor semiconductoare amorfe (Ge, Si, Se, Te, SiC, GaAs, GeTe, GeSe etc.) conductibilitatea electronică mai poate avea loc în urma excitării stărilor pe care sînt localizați purtătorii (electronii în zona de conducție, golurile în zona de valență), la temperaturi normale sau înalte [163, 164]. Cîteva rezultate experimentale asupra electroconductibilității straturilor amorfe și dielectrice (incluzînd și straturile polimere) vor fi date în paragraful următor[2].

[2] O sinteză asupra fenomenelor de transport, precum și asupra altor proprietăți ale straturilor subțiri dielectrice este dată în [29], iar ale straturilor semiconductoare amorfe, în [169].

Scanned with OKEN Scanner

6.3. Conductibilitatea electrică a straturilor subțiri. Rezultate experimentale

După cum s-a arătat în paragraful 6.1.2, pe lîngă împrăștierea pe suprafață, electronii mai suferă împrăștieri pe rețea, precum și pe ionii de impuritate și pe alte defecte. Conform regulii lui Mathiessen, procesele de împrăștiere și ca atare și contribuția la conductivitate, sînt aditive

$$\rho = \rho_m + \rho_s + \rho_I. \qquad 6.3.1$$

ρ_m, ρ_s și ρ_I fiind condiționate de împrăștierea pe fononi, pe suprafețe și respectiv pe defecte (incluzînd și impuritățile). Contribuția ρ_I depinde puternic de procesul de obținere a stratului mai mult decît ρ_s și ρ_m. Natura, mărimea și numărul defectelor și impurităților variază cu creșterea grosimii stratului și ca atare ρ_I se va modifica în mod corespunzător. Acest fapt îngreunează verificarea și aplicarea teoriei lui Fuchs în cadrul căreia se ia în considerare $\sigma = f(d)$, datorită limitării drumului liber mediu l din cauza limitărilor geometrice (efect de dimensiune). Cu toate acestea, pentru straturi nu prea groase ($\gamma > 1$), dependența ρd de grosimea d, găsită experimental sub forma unei drepte [30] concordă destul de bine cu teoria Fuchs-Sondheimer (fig. 6.5). Că într-adevăr dependența $\rho d = f(d)$ trebuie să fie o dreaptă rezultă și din relația 6.2.53 (pentru $\gamma \gg 1$):

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = 1 + \frac{3}{8\gamma} = 1 + \frac{3}{8}\,\frac{l}{d}, \qquad 6.3.2$$

de unde

$$\rho d \approx \rho_0 \left(d + \frac{3}{8}\,l\right). \qquad 6.3.3$$

Analog se obține, în cazul $\gamma \ll 1$, o dreaptă pentru $\frac{1}{\rho} d$ în funcție de $\ln d$, a cărei pantă (dacă se consideră formula 6.2.58, pentru $p \neq 0$) este

$$\frac{3}{4}\,\frac{1}{\rho_0}\,\frac{1+p}{1-p}.$$

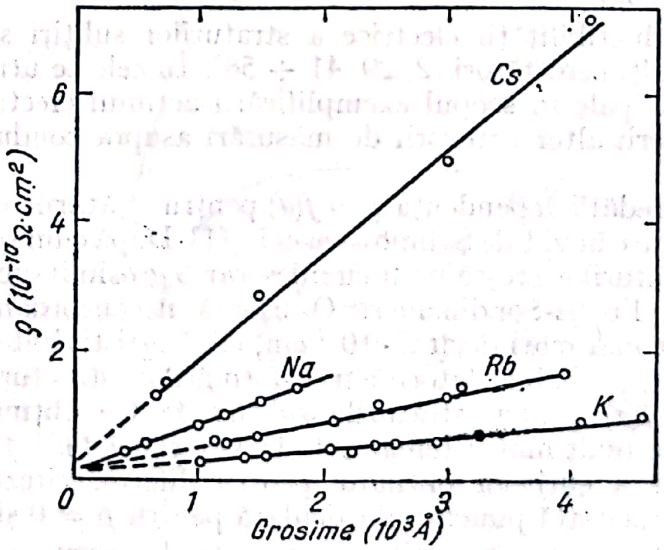


Fig. 6.5

Măsurările ale căror rezultate sînt redate în figura 6.5 au fost efectuate de Nossek [30] pentru straturi de metale monovalente (alcaline) cum sînt Na, K, Rb și Cs, verificînd și integrînd rezultatele unor cercetări mai vechi făcute de Appleyard și Lovell [32]. Electroconductibilitatea straturilor subțiri metalice policristaline și monocristaline de Au și Ag, obținute prin evaporare în vid și pulverizare catodică,

au fost studiate de Chopra și col. [33, 34]. Pînă la grosimi de ordinul a 400 ÷ 420 Å s-a observat o scădere apreciabilă a rezistenței specifice cu creșterea grosimii stratului, ceea ce confirmă teoria efectului de dimensiune în cazul unei împrăștieri în mare parte inelastică pe suprafețele stratului (policristalin), pentru care $p \approx 0$. Însă existența unui număr mare de defecte și impurități în straturile policristaline (obținute pe suporturi reci) fac aproape imposibilă aplicarea teoriei Fuchs-Sondheimer, după cum au observat Young și Lewis [35] pentru Cr, Marcus [36] pentru Tl, Cirkler [37] pentru Na etc. Concordanțe mulțumitoare cu teoria au fost obținute la straturi de Ni[38] pentru $p = 0$, precum și la Al[39].

Pentru a studia efectul de dimensiune asupra conductibilității trebuie făcute măsurări complexe nu numai asupra rezistivității, ci și asupra efectelor galvanomagnetice, termice și chiar optice. Într-adevăr, luarea în considerare a efectului de dimensiune necesită cunoașterea cel puțin a mărimilor ρ_i, l și p care intervin în relațiile din paragraful precedent. Studiul numai al dependenței lui σ_{st} sau μ_{st} de grosime nu permite determinarea univocă a acestor parametrii, ci reprezintă doar un criteriu de verificare a teoriei și numai unul! De obicei se face ipoteza constanței unuia sau altuia dintre parametri și apoi, din datele experimentale, se trag concluzii asupra lor în funcție de abaterea curbelor de la cele teoretice. În plus, trebuie să se țină seama neapărat de condițiile de obținere a probelor, precum și de structura lor cristalină; fiecare strat are o microstructură specifică și, ca atare, și valori diferite pentru parametrii menționați mai sus.

Young și Lewis [35] au măsurat ușor valoarea drumului liber mediu l în straturile subțiri de Au, folosind produsul $\rho_{st} \cdot \alpha_{st}$ ca un criteriu de determinare a lui l pentru straturi groase ($\gamma \gg 1$).

Parametrul p se poate deduce din relația 6.2.57 pentru $\gamma \gg 1$ și $\rho_i = \rho_0$ cunoscut,

$$p = 1 + \frac{8}{3}\gamma\left[\left(\frac{\rho_i}{\rho_{st}}\right) - 1\right], \quad \gamma \gg 1. \qquad 6.3.4$$

Alte relații între p și l se pot găsi ținînd seama de efectele galvanomagnetice, de efectul skin [40] etc.

Măsurări ale conductibilității electrice a straturilor subțiri semiconductoare au fost efectuate de mulți cercetători [2, 29, 41 ÷ 58]. În cele ce urmează vor fi redate unele rezultate principale în scopul exemplificării acțiunii efectului de dimensiune, precum și a sublinierii altor categorii de măsurări asupra conductibilității electrice a straturilor.

În figura 6.6 este redată dependența $\rho = f(d)$ pentru straturile de Si (curba 2) și Ge obținute prin evaporare în vid de Șalimova și col. [41]. După cum se poate constata din figură, rezistența straturilor crește mult cu micșorarea grosimii sub $3 \cdot 10^{-4} \div 10^{-5}$ cm, în acord cu teoria Fuchs-Sondheimer. O ușoară neconcordanță se observă în domeniul grosimilor mai mari decît $2 \cdot 10^{-4}$ cm, cînd rezistivitatea straturilor de Ge (curba 1) crește ușor, probabil datorită transformărilor structurale ale cristalitelor.

Dependența $\rho = f(d)$ pentru straturile subțiri de Ge obținute prin evaporare în vid a fost studiată mult mai sistematic de Davey și col. [42] (fig. 6.7). Se observă o bună concordanță a curbelor obținute pentru diferite viteze de evaporare, cu curba teoretică reprezentată punctat și calculată pentru $p = 0$ și $l = 500$ Å.

Proprietățile electrice ale straturilor epitaxiale de germaniu și siliciu au fost studiate în lucrările [48 ÷ 53]. Astfel Marinace [49, 50] a obținut straturi epitaxiale de Ge rezistivității egale cu $1 \div 5$ Ω·cm, concentrația purtătorilor (electroni) fiind egală cu 10^{16} cm^{-3}, iar mobilitatea electronilor de $1200 \div 2700$ cm^2/V · s. Sloope și Tiller au studiat și ei foarte mult structura straturilor epitaxiale de Ge și Si, efectuînd totodată măsurări sistematice asupra proprietăților electrice ale respectivelor straturi [56, 57]. În figura 6.8 sînt redate rezultatele acestor măsurări

Scanned with OKEN Scanner

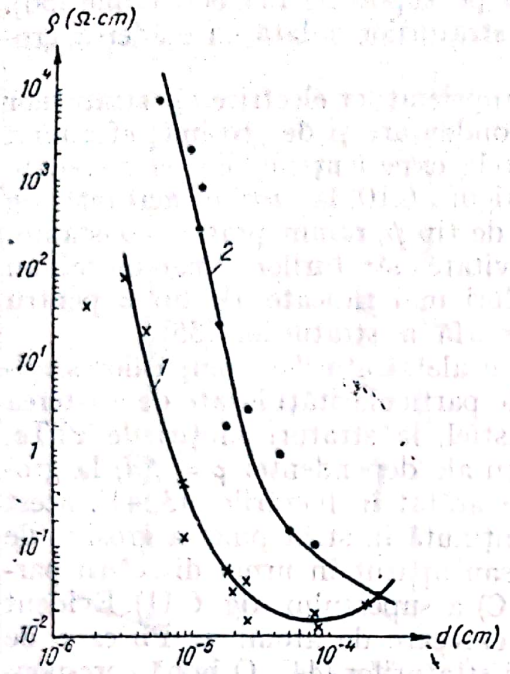


Fig. 6.6

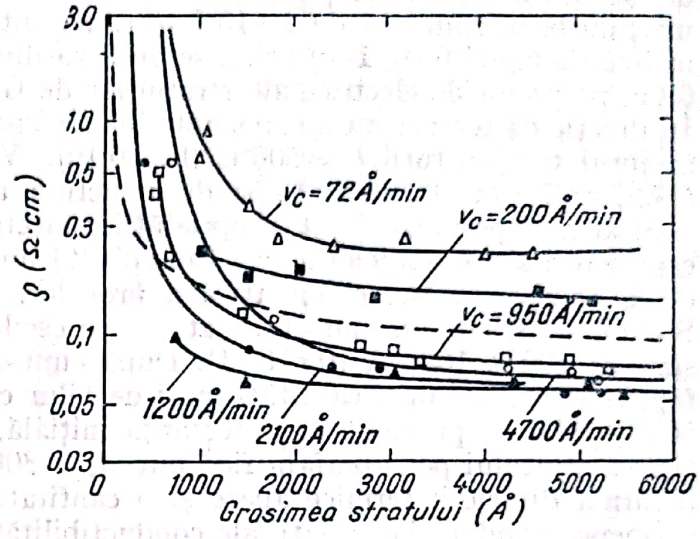


Fig. 6.7

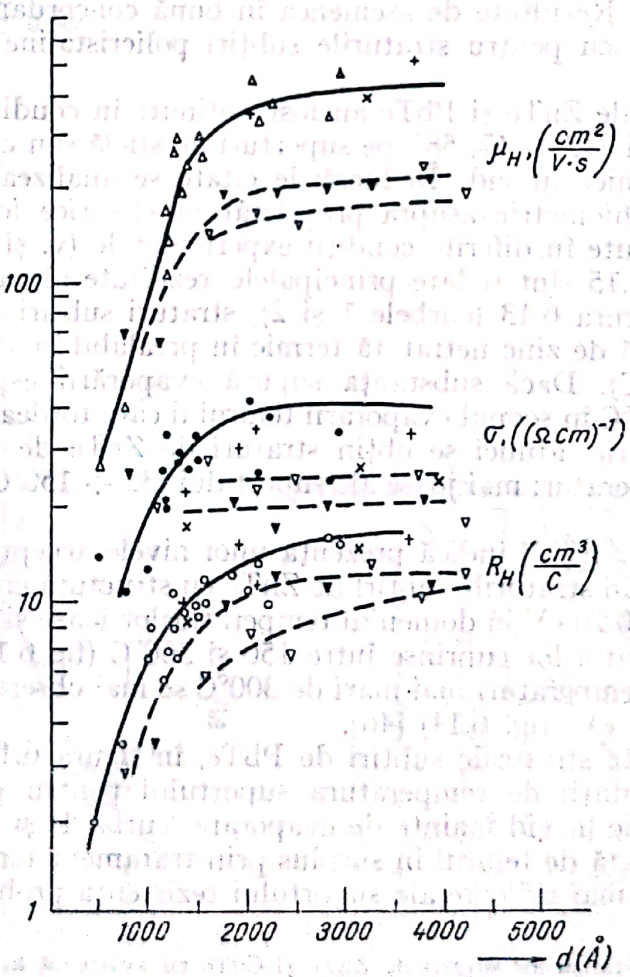


Fig. 6.8

efectuate la straturile epitaxiale de Ge crescute pe suporturi monocristaline [56]. Se observă scăderea conductibilității electrice a straturilor, odată cu scăderea grosimii probelor, în acord cu rezultatele teoriei.

Sakai și Takahashi [55] au studiat variația proprietăților electrice ale straturilor de Ge în funcție de temperatură, de viteza de condensare și de grosime, efectuînd măsurările într-un vid de $2 \cdot 10^{-5}$ torr. Rezultatele experiențelor lor sînt redate în figurile 6.9 și 6.10. După cum se observă din figura 6.10, la grosimi mai mari de 0,4 μ, proprietățile electrice ale straturilor de Ge de tip p, rămîn practic constante. În funcție de temperatura suportului însă, rezistivitatea straturilor atinge un minim în jurul temperaturii $t_s \approx 500$°C (fig. 6.10). Valori mai ridicate ale lui ρ pentru $t_s < 500$°C sînt determinate și de structura amorfă a straturilor [55].

Studiul experimental al proprietăților electrice ale straturilor compușilor semiconductori sau a aliajelor a scos în evidență unele particularități legate de abaterea de la compoziția stoechiometrică a probelor. Astfel, la straturi subțiri de PbTe, Spînulescu și col. [43] au observat ușoare oscilații ale dependenței $\rho = f(d)$ la grosimi de 500 ÷ 1000 Å (fig. 6.11). După cum s-a arătat în lucrările [43, 44], acest fapt se datorește unei cantități mari de telur conținută în strat pînă la grosimi de 500 ÷ 1000 Å, provenit din substanța inițială, sau apărut în urma disocierii parțiale a stratului pe suprafața fierbinte ($t_s = 300$°C) a suportului (fig. 6.11). Evident în urma disocierii termice apare și o cantitate oarecare de atomi de Pb care de asemenea conduce la variații ale conductibilității straturilor [44]. O bună corespondență cu teoria Fuchs-Sondheimer o indică curba corespunzătoare temperaturii de 150°C (fig. 6.11). Rezultate de asemenea în bună concordanță cu teoria au fost obținute de Spînulescu pentru straturile subțiri policristaline de ZnTe (fig. 6.12) [45 ÷ 47].

Straturile subțiri de ZnTe și PbTe au fost obținute în condiții variate de Spînulescu și colaboratorii [43 ÷ 47, 58] pe suporturi de sticlă sau cuarț, folosind procedeul evaporării termice în vid. În lucrările citate se analizează pe larg influența abaterii de la stoechiometrie asupra proprietăților electrice (optice și structurale) ale straturilor obținute în diferite condiții experimentale (v. și capitolele 3, 5 și 7). În figurile 6.13 ÷ 6.15 sînt redate principalele rezultate ale acestor lucrări. După cum se vede din figura 6.13 (curbele 1 și 2), straturi subțiri de rezistivitate mică se obțin din telurură de zinc netratată termic în prealabil în vid, pe suporturi slab încălzite ($t_s < 180$°C). Dacă substanța supusă evaporării este mai întîi tratată termic la 500 ÷ 600°C în scopul evaporării telurului care totdeauna există în surplus față de stoechiometrie, atunci se obțin straturi de ZnTe de rezistivitate ridicată chiar și pentru temperaturi mai joase ale suportului (35 ÷ 150°C) (fig. 6.13, curbele 3 și 4).

Dependența $\ln \sigma = f(T^{-1})$ indică prezența unor nivele acceptoare corespunzătoare vacanțelor de zinc din straturile subțiri de ZnTe cu structură cubică sau hexagonală[3] situate între 0,23 și 0,26 eV în domeniul temperaturilor joase și între 0,53 și 0,69 eV în domeniul temperaturilor cuprinse între 150 și 360°C (fig 6.14). Pentru straturile cubice de ZnTe, la temperaturi mai mari de 300°C se mai observă și nivelul acceptor situat la 1,1 ± 0,05 eV (fig. 6.14) [46].

În ceea ce privește straturile subțiri de PbTe, în figura 6.15a este reprezentată dependența rezistivității de temperatura suportului pentru probele obținute din PbTe netratat termic în vid înainte de evaporare (curba 1) și pentru cele obținute din substanță curățată de telurul în surplus prin tratament termic în vid (curba 2). Pentru temperaturi mai ridicate ale suportului rezistența probelor scade ca urmare

---

[3] Metoda obținerii straturilor subțiri de ZnTe și CdTe cu structură hexagonală este indicată în lucrările [45, 59 ÷ 62] (v. și cap. 5).

Scanned with OKEN Scanner

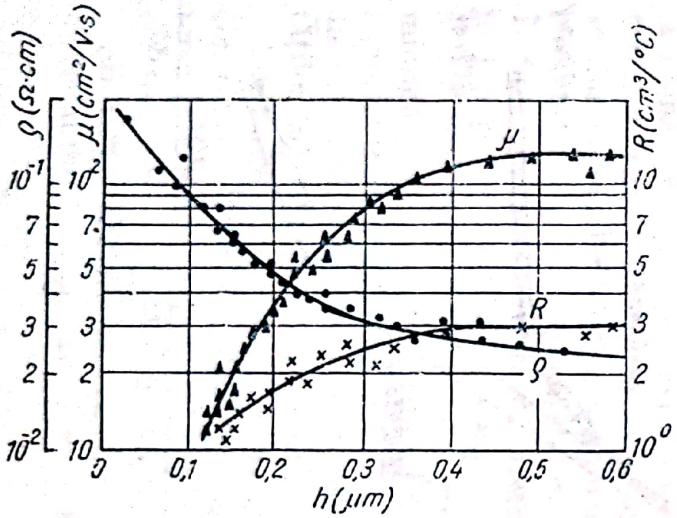


Fig. 6.9

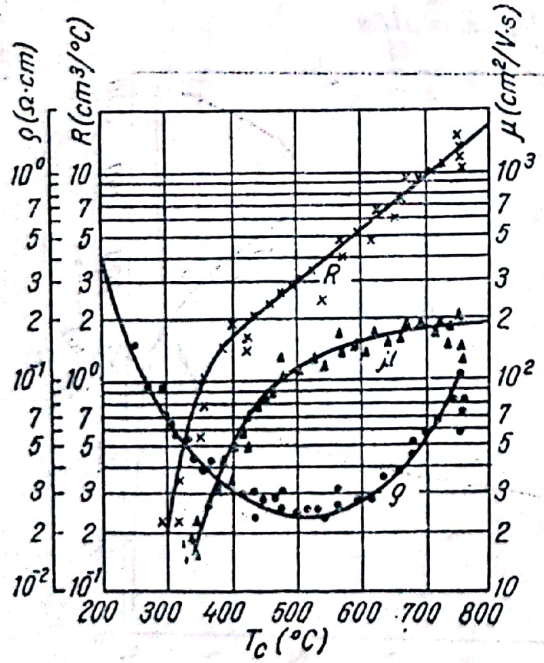


Fig. 6.10

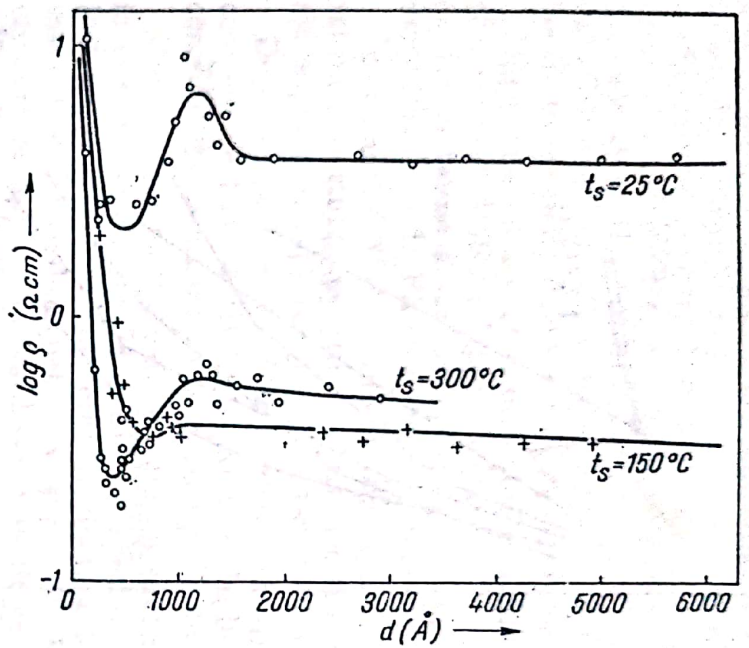


Fig. 6.11

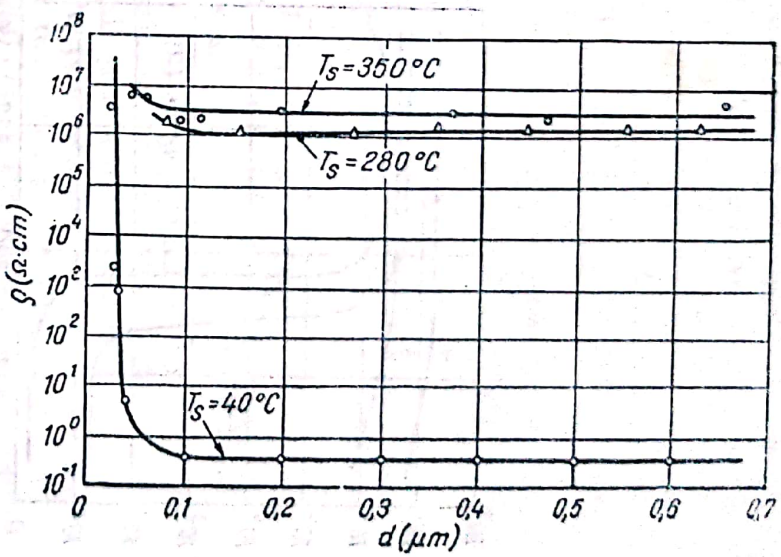


Fig. 6.12

Scanned with OKEN Scanner

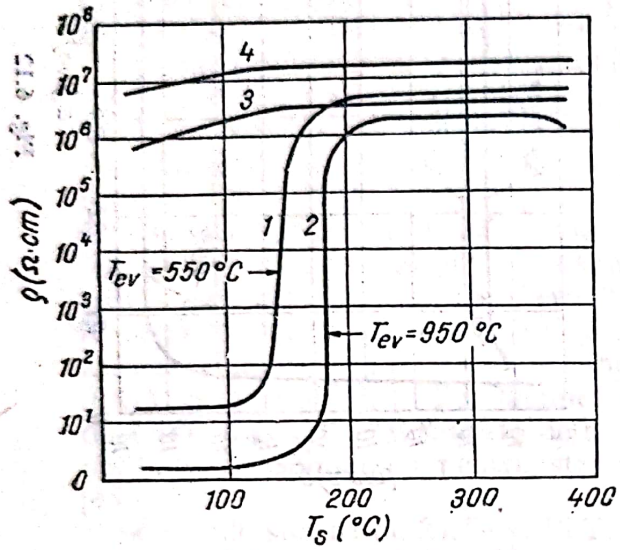


Fig. 6.13

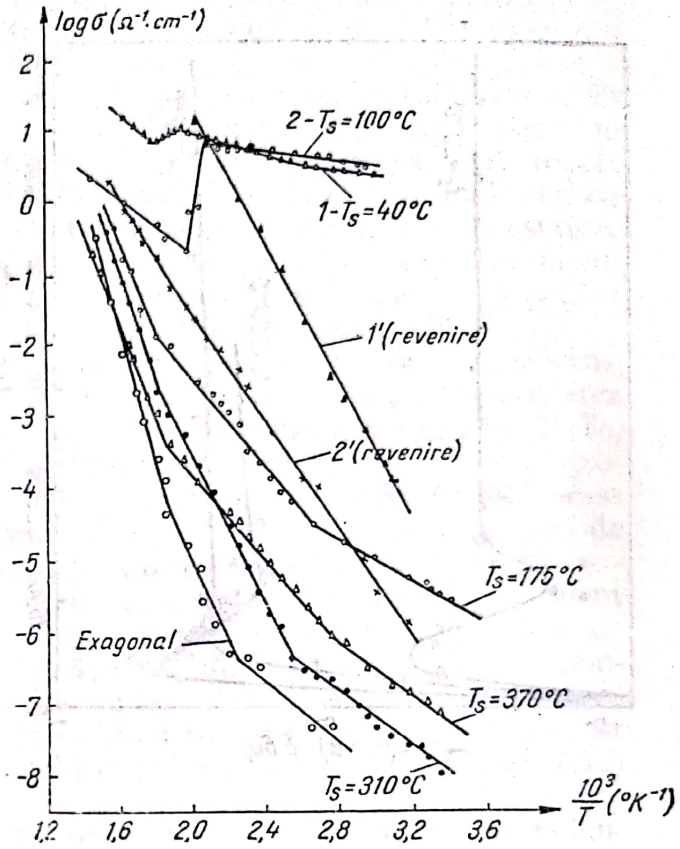
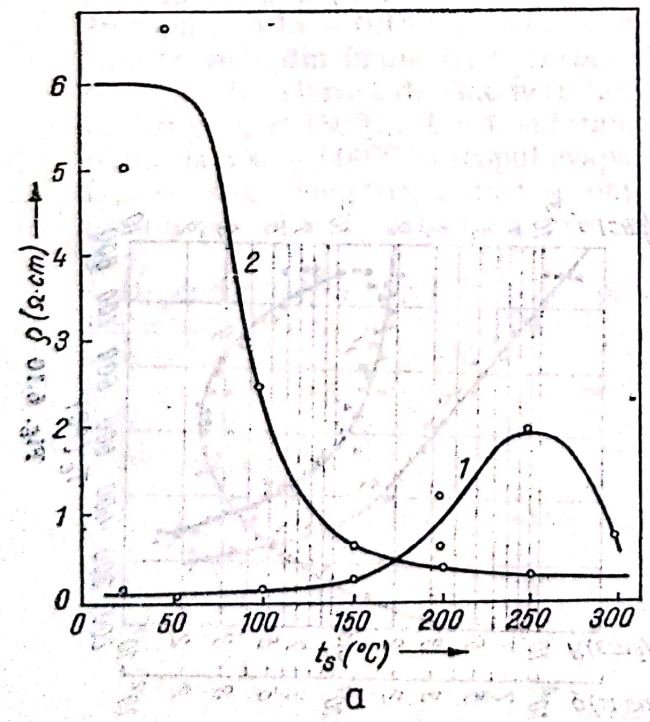


Fig. 6.14



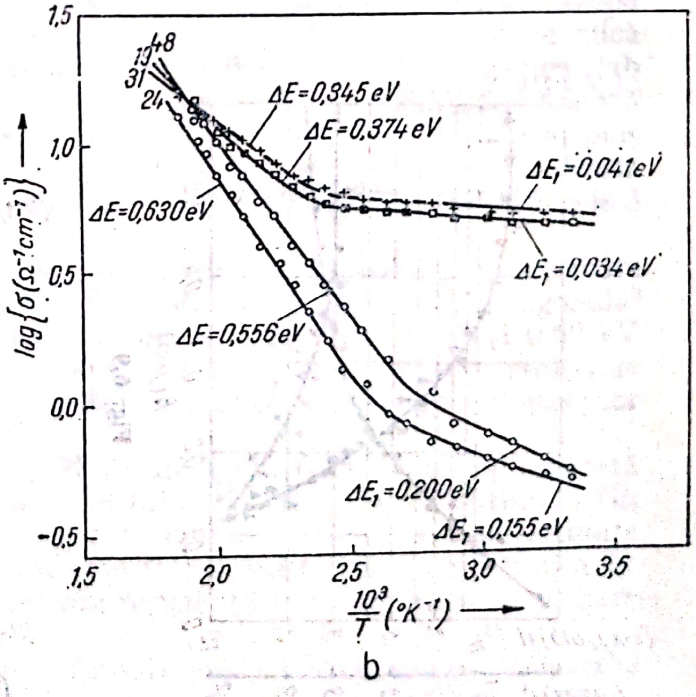


Fig. 6.15

a îmbunătăţirii structurii cristaline [63] şi eventual a prezenţei atomilor de plumb în surplus apărut în urma disocierii (parţiale) a peliculelor respective [44]. În figura 6.15,b sînt redate curbele ce arată dependenţa $\ln \sigma = f(T^{-1})$ pentru straturile subţiri de PbTe cu nivele acceptoare (probele 24 şi 48) şi pentru straturile cu nivele donoare (probele 19 şi 31). Tot din această figură se observă şi apariţia a două regiuni ale valorilor energiei ΔE_0 a zonei interzise a telururii de plumb, corespunzătoare respectiv intervalelor 0,345 ÷ 0,375 eV şi 0,556 ÷ 0,650 eV (v. şi [44]).

După cum au arătat experienţele lui Schodor şi Semel proprietăţile electrice ale straturilor de PbS nu depind de grosime, în domeniul $0{,}2 < d < 8\,\mu$[69][4]. Dependenţa cu temperatura a electroconductibilităţii şi mobilităţii purtătorilor în straturile monocristaline de PbSe a fost studiată de Voronina şi Semiletov [72].

În lucrarea [58] este studiată variaţia rezistivităţii electrice în funcţie de temperatura suportului, pentru straturi electrice de CdTe obţinute sub diferite unghiuri ale suportului faţă de direcţia fasciculului atomo-molecular.

Dependenţa $\ln \sigma = f(T^{-1})$ pentru straturile subţiri de CdTe, CdS, ZnSe şi alţi compuşi de tipul $A^{II}B^{VI}$ sînt studiate în lucrările [58, 64—68]. Rezultatele acestor cercetări sînt similare cu cele exemplificate mai sus.

Proprietăţile electrice ale straturilor subţiri ale compuşilor $A^{III}B^{V}$ au fost studiate în numeroase lucrări [74 ÷ 81]. În special straturile subţiri de InSb, InAs etc. au fost folosite pentru obţinerea traductoarelor Hall şi a altor dispozitive galvanomagnetice şi termomagnetice (v. şi cap. 9). Rezistenţa straturilor epitaxiale de InSb crescute pe suport de NaCl s-a dovedit cu mult mai mică ($\sim 1880\,\Omega$) decît cea a straturilor crescute pe suport de sticlă ($33700\,\Omega$) [74] s-a constatat o diferenţă şi între mobilităţile purtătorilor din respectivele straturi. Semiletov şi Agalarzade au obţinut straturi de InSb de tip n, pentru $t_s > 350°C$, cît şi de tip p, pentru $t_s < 350°C$, efect pe care l-au legat de dependenţa dimensiunilor cristalitelor de temperatura suportului [75]. Pentru temperaturi joase ale suportului se formează straturi cu cristalite mici în care mobilitatea electronilor este cam aceeaşi cu a golurilor (500 ÷ 700 $cm^2/V \cdot s$); pentru t_s mari se formează straturi de InSb cu cristalite mari în care $\mu_n \gg \mu_p$ şi, în plus nivelele acceptoare sînt mai puţine la număr. Rezultatele măsurărilor electrice în funcţie de temperatură pentru straturile subţiri de InSb sînt redate în tabelul 5.18 din monografia [129] (p. 444). Un studiu sistematic asupra metodelor de obţinere, şi proprietăţilor structurale şi electrice ale straturilor subţiri de InSb a fost făcut de Şalimova şi Guliaev [76]. În figura 6.16 este redată variaţia conductibilităţii electrice σ şi a constantei Hall R_H în funcţie de temperatura suportului. Probele obţinute pentru $t_s > 450°C$ posedă şi cea mai mare mobilitate a purtătorilor (pînă la $2 \cdot 10^4\,cm^2/V \cdot s$.) şi o valoare minimă pentru electroconductibilitate ($\sim 20\,\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$). După cum s-a arătat în lucrările [66] şi [79], cele mai bune straturi epitaxiale de InSb pot avea mobilităţi ale electronilor de aproape 40 000—50 000 $cm^2/V \cdot s$. Alte rezultate asupra proprietăţilor InSb sînt redate în figurile 6.17 şi 6.18 [77, 78].

Straturile epitaxiale de InAs au fost studiate de Vlasov şi Semiletov, care au constatat creşterea mobilităţii purtătorilor şi scăderea concentraţiei lor cu creşterea grosimii probelor [80, 81]. Aceste rezultate au fost confirmate şi de alţi cercetători (fig. 6.19) [77, 78, 82].

Straturile subţiri policristaline de GaSb, cu proprietăţi apropiate de cele ale materialului masiv, au fost cercetate de Aithojin şi Semiletov [83, 84]. În

[4] Vezi şi [70÷73].

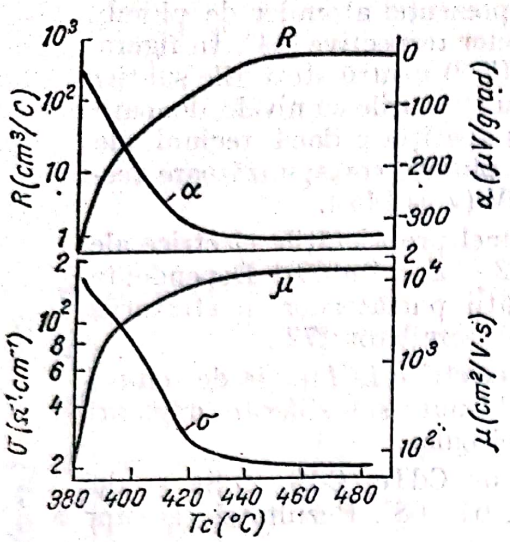


Fig. 6.16

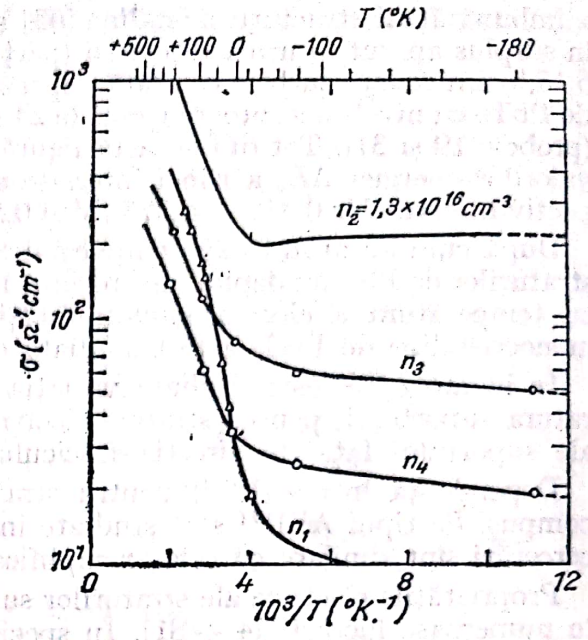


Fig. 6.17

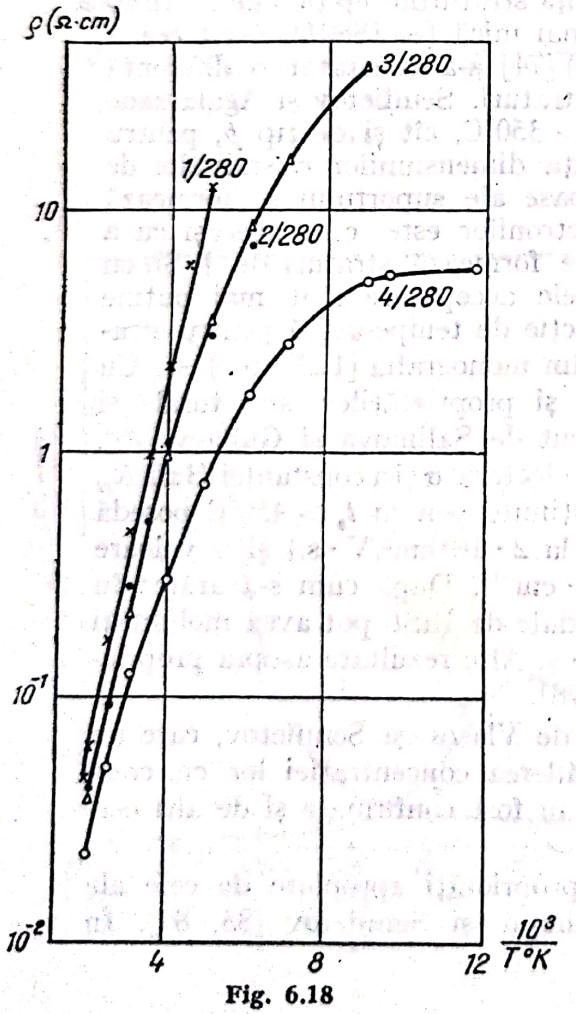


Fig. 6.18

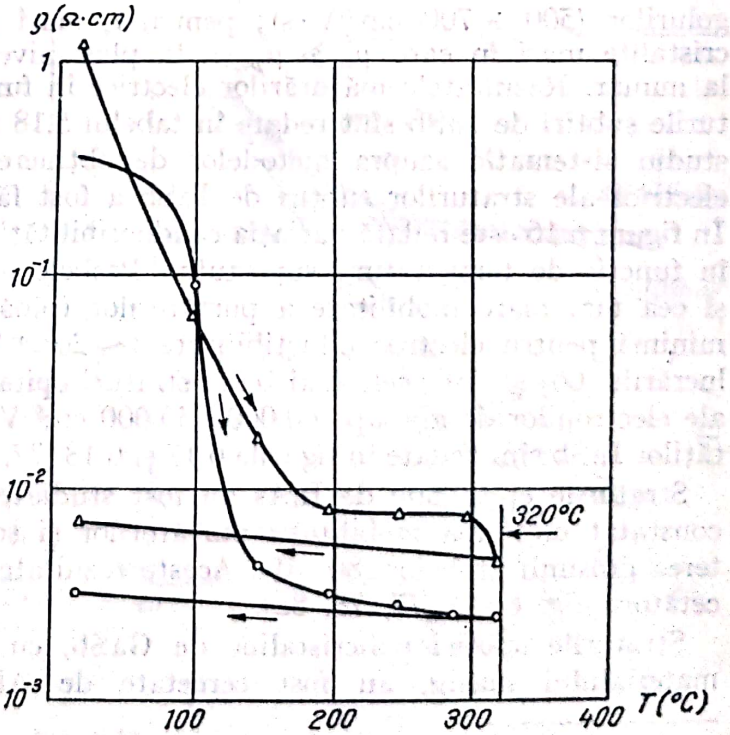


Fig. 6.19

figura 6.20 este arătată dependența pentru straturi de GaSb obținute prin evaporare instantanee. Combinațiile AlSb și AlAs sub formă de straturi subțiri au fost studiate în lucrările [86, 87 și 77], iar GaP și $GaAs_{1-x}P_x$ în lucrările [88 ÷ 91] (fig. 6.21 și 6.22). În figurile 6.23 și 6.24 sînt redate rezultatele măsurătorilor rezistenței electrice a straturilor altor compuși de tipul $A^{IV}B^{V}$ [77, 85].

Studiului experimental al conductibilității în straturile dielectrice și amorfe, i-a fost consacrat un număr mare de lucrări [29, 164 ÷ 188] mai ales în legătură cu aplicațiile în construcția diferitelor dispozitive electronice, cum ar fi diodele tunel, condensatoare, dispozitive de comutare etc. Aici vor fi discutate numai unele rezultate experimentale, pentru a ilustra principalele proprietăți electrice ale straturilor amorfe și dielectrice.

Emisia Schottky în sisteme MOM a fost studiată pentru diferite tipuri de straturi dielectrice, cum sînt $Al - Al_2O_3 - Al$ și $Al - GeO_2 - Al$ [170], $Ta - Ta_2O_5 -$ Metal [171], $Ta - Ta_2O_5 - Au$ [172], $Zn - ZnO_2 - Au$ [173], $Al - SiO - Al$ [174] etc. Mai recent, Chan și Loh au studiat conductibilitatea electrică și proprietățile de comutare ale straturilor de oxid de zirconiu, în structurile $Au/Mg - ZrO_2 -$ Zr [175]. Electroconductibilitatea a fost studiată atît în curent continuu cît și în curent alternativ într-un larg interval de frecvențe (pînă la 10^6 Hz) și temperaturi (fig. 6.25, a,b). Măsurările au pus în evidență faptul că transportul sarcinilor are loc prin intermediul *centrelor* de tip *Poole-Frenkel* (efect Schottky intern). Nu este însă precizată natura (chimică) acestor centre sau originea lor. Ele ar putea fi atribuite vacanțelor de oxigen în dielectric, așa cum consideră Ullman pentru straturile subțiri de oxid de tantal [176].

Straturile amorfe de TiO, obținute prin pulverizarea reactivă (în plasmă) au fost studiate de Lavielle [178], care a analizat proprietățile dielectrice ale stratului în funcție de condițiile de obținere.

În figura 6.26 sînt redate rezultatele măsurărilor făcute de Lavielle asupra părții imaginare ε'' a constantei dielectrice relative în funcție de frecvență și grosime (fig. 6.26,a) și asupra permitivității aparente ε' în funcție de frecvență și grosime (fig. 6.26,b) [5].

Fisher și Giaver [184] au măsurat conductibilitatea în straturile subțiri (< 100 Å) de Al_2O_3 în structura $Al - Al_2O_3 - Al$, și au constatat abateri de la legea lui Ohm pentru tensiuni ridicate (în acord calitativ cu calculele lui Holm [182, 183]). Rezultate experimentale asupra structurilor tunel de tipul $Al - Al_2O_3 - Al$ mai sînt redate în lucrările [185 ÷ 187] etc. În figura 6.27 este redată (după [187]) caracteristica $I - V$ pentru structura $Al - Al_2O_3 - Al$, la 300°K. Curba plină este curba teoretică care caracterizează variația curentului j_2 (calculată după teoria lui Simmons [188 ÷ 190]) pentru $d = 17{,}5$ Å, $\varphi_1 = 1{,}5$ eV, $\varphi_2 = 1{,}85$ eV și $\varepsilon = 12$.

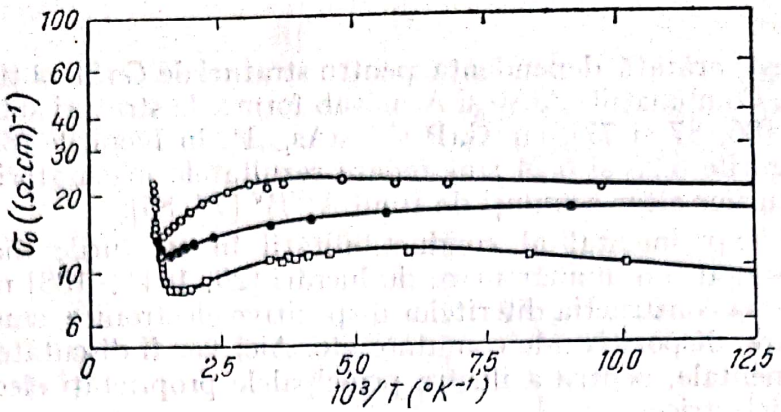
Măsurările experimentale au arătat că în structurile MOM dependența curentului tunel de temperatură este mai mare decît prevede teoria, deși în general alura curbelor se apropie calitativ de prevederile teoretice [186, 194]. De asemenea, pentru unul și același electrod inferior rezistența structurii tunel crește cu creșterea lucrului de ieșire (adică cu creșterea barierii) pentru electrodul superior (din diferite metale); rezultatele experimentale [194] permit să se tragă concluzia că barierele la granița oxid-metal sînt ușor aplatizate ca urmare a pătrunderii atomilor de metal în oxid

[5] Proprietățile dielectrice ale straturilor subțiri polimere au fost studiate de Aivazov și col. [209], iar straturile subțiri de tetracen de W. Riemer [210].

Structura și proprietățile electrice în cermeturile (amestec de metal și dielectric) de tipul Nb/Al_2O_3 au fost studiate recent de Deveny și col. [179, 180]. Rezistivitatea electrică și structura în cermeturile Mn/SiO obținute prin evaporare sînt studiate în lucrarea [181].

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 6.20



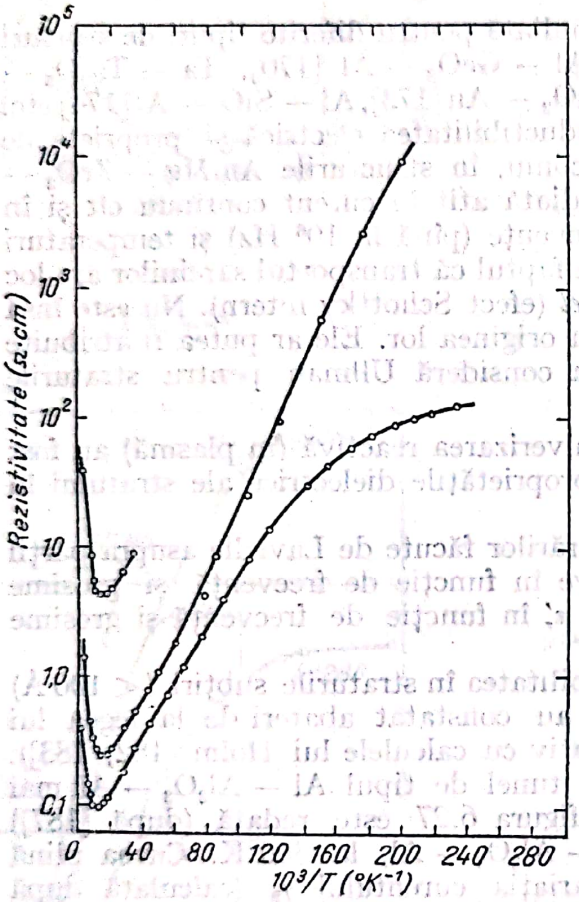


Fig. 6.21

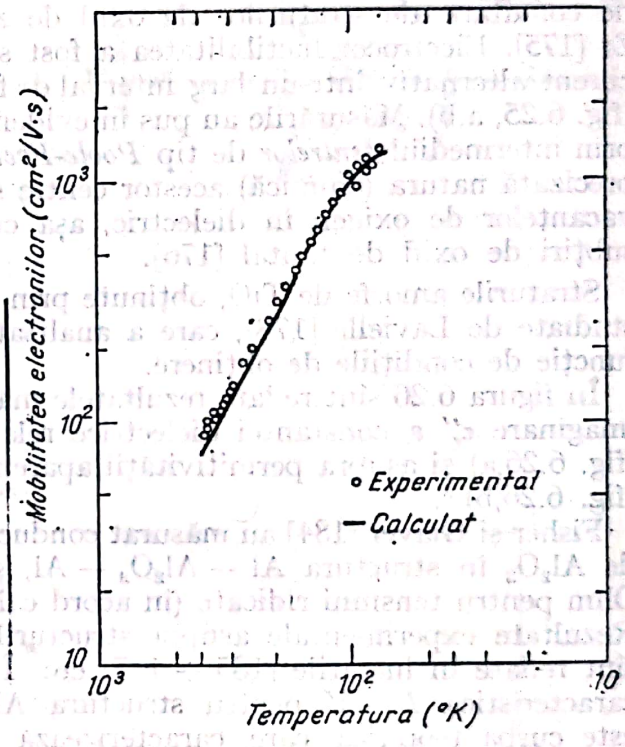


Fig. 6.22

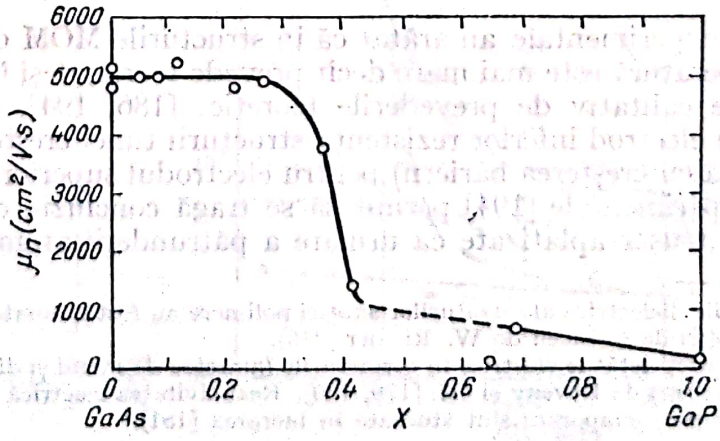


Fig. 6.23

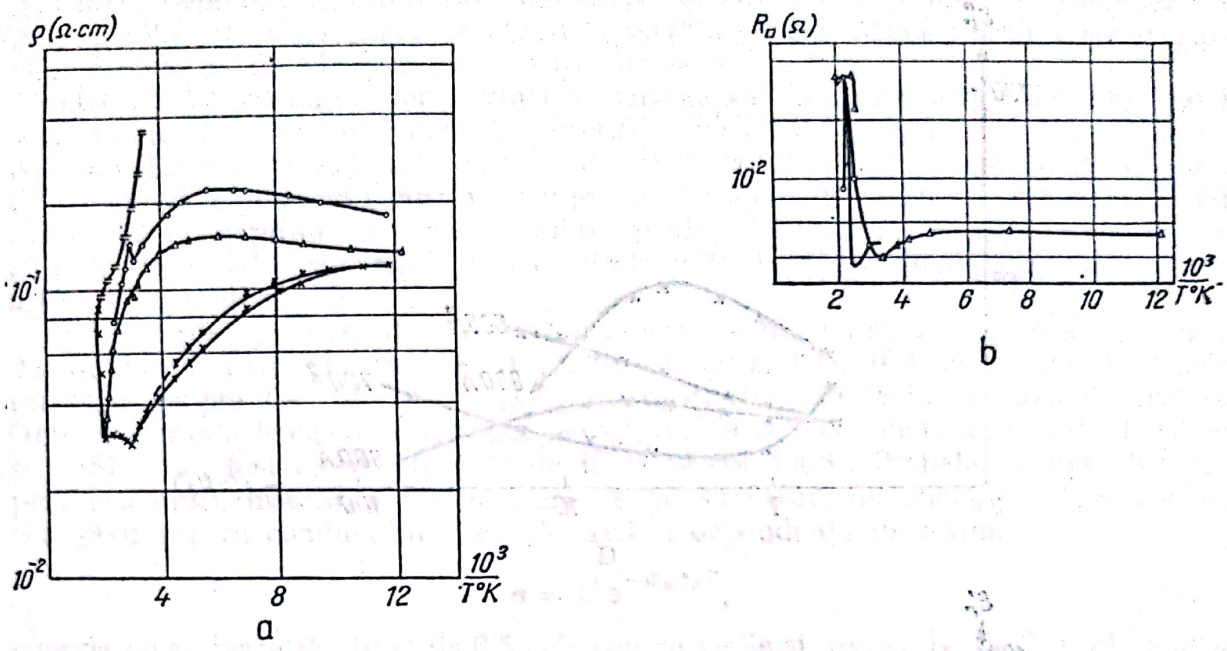


Fig. 6.24

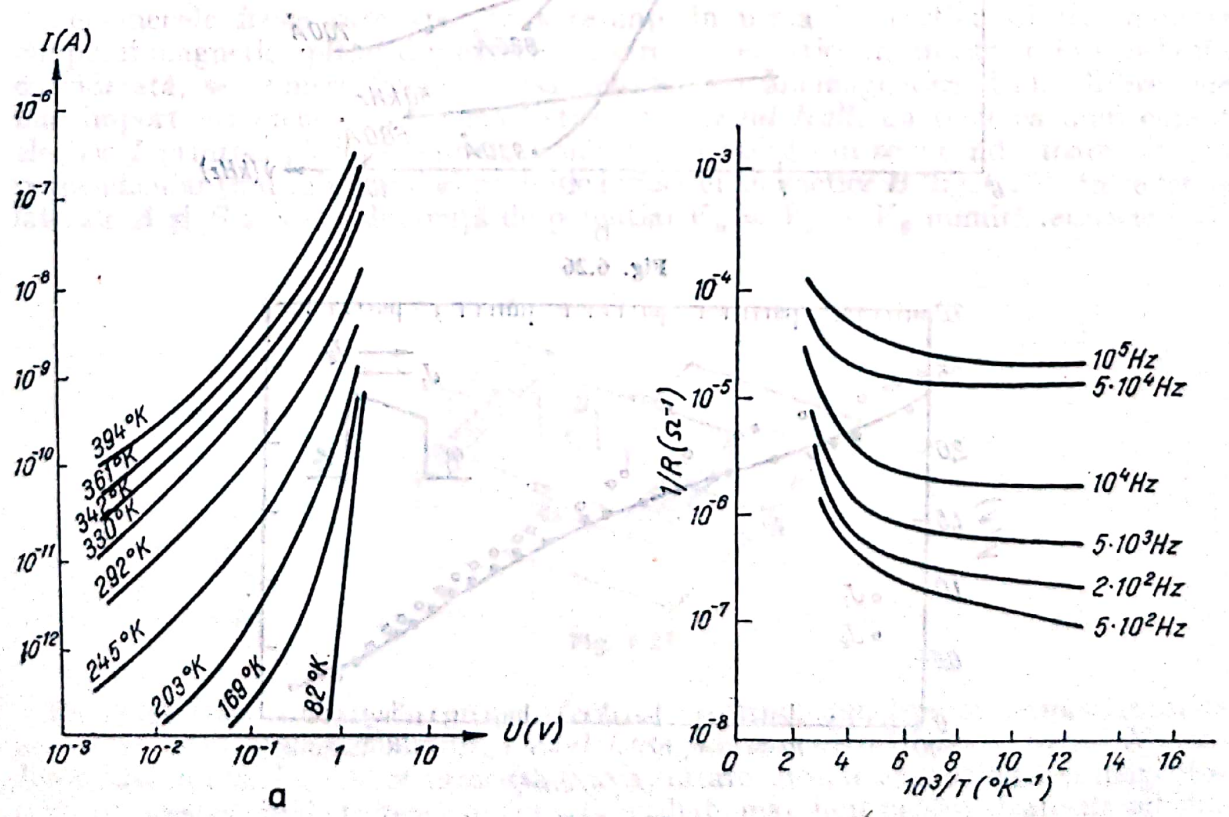
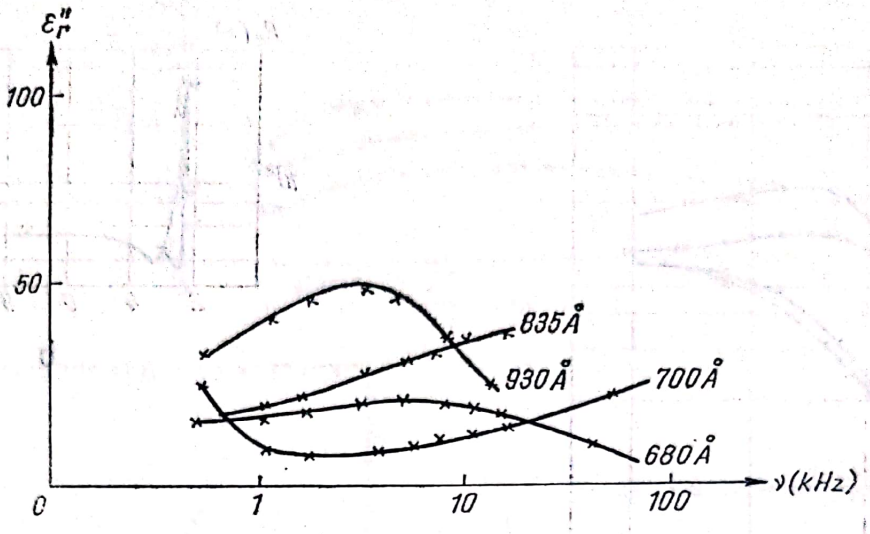
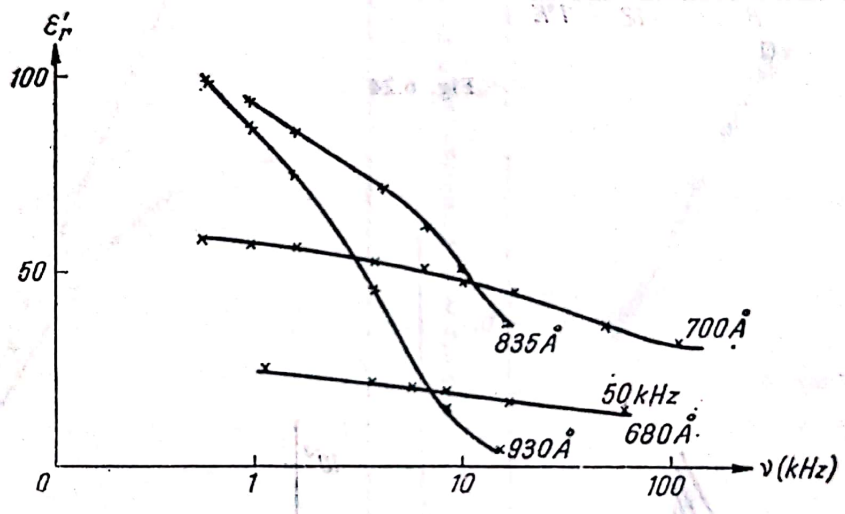


Fig. 6.25

Scanned with OKEN Scanner



a



b

Fig. 6.26

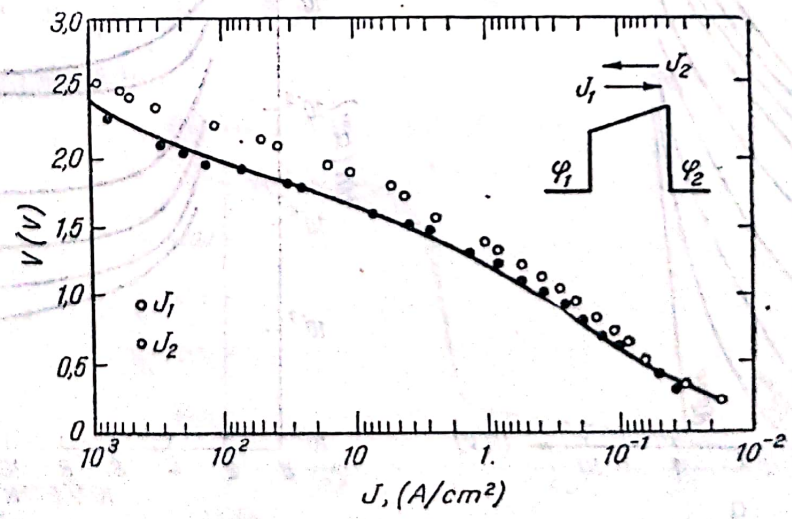


Fig. 6.27

Scanned with OKEN Scanner

în timpul depunerii electrodului superior [195]. Mai recent Morgan și Jonscher au studiat influența electrozilor de aluminiu asupra proprietăților electrice ale straturilor amorfe de Ge obținute prin evaporare în vid [196].

Măsurări asupra curenților limitați de sarcină spațială în straturi dielectrice (sau semiconductoare), au fost făcute la CdS[197], SiO[198], Nb_2O_5[199], Nb — Nb_2O_5 — Au[200] etc. Sarcina spațială, care limitează curentul apare pe capcane sau în zona de conducție atunci cînd purtătorii injectați depășesc densitatea purtătorilor liberi din probă (în capitolul 9 vor fi discutate și alte tipuri de structuri, în special cele cu caracteristici de tip *S*, tip *N*, cele cu electroni fierbinți etc. de mare interes pentru aplicațiile practice).

Proprietățile electrice ale straturilor amorfe semiconductoare au fost studiate de un număr mare de cercetători (v. de ex. [161, 165, 169, 201 ÷ 208]). Unele rezultate asupra Ge, Si, Te, $As_{35}Te_{40}Si_{11}Ge_{11}P_3$ sînt redate în lucrarea de sinteză [169]. Proprietățile electrice și optice ale straturilor semiconductoare amorfe de GeSe și GeSbSe au fost recent studiate de Katti și col. [208]. Probele au fost obținute prin evaporare instantanee și condensare pe suporturi de sticlă, la $T_s = 293°K$. S-a găsit pentru conductibilitatea electrică o dependență de forma:

$$\sigma = C\, e^{-W_a/k_B T}, \qquad 6.3.5$$

energia de activare W_a fiind de 0,53 eV pentru GeSe și, respectiv, de 0,40 eV pentru straturile de GeSbSe [208].

6.4. Efecte galvanomagnetice, termoelectrice și termomagnetice

6.4.1. *Efecte galvanomagnetice și termomagnetice*

Fenomenele fizice care apar în substanțe în urma interacției dintre inducția cîmpului magnetic aplicat din exterior și sarcinile electrice în mișcare prin substanța considerată, se numesc fenomene (sau efecte) galvanomagnetice. Unul dintre cele mai importante efecte galvanomagnetice este *efectul Hall*. La trecerea unui curent electric I printr-o plăcuță (sau strat subțire) metalică sau semiconductoare situată perpendicular (sau sub unghi α) pe liniile inducției magnetice $\boldsymbol{B}$ (fig. 6.28), între fețele laterale A și B apare o diferență de potențial $V_H = V_A - V_B$ numită *tensiune Hall*.

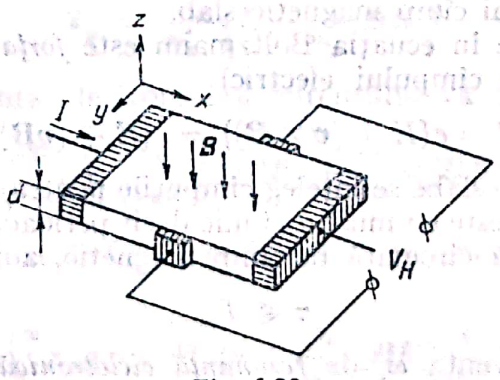


Fig. 6.28

Pe lîngă efectul Hall, în grupa efectelor galvanomagnetice și termomagnetice mai intră efectul *magnetorezistiv*, *efectul Ettinghausen*, *efectul Nernst*, *efectul Nernst-Ettinghausen* etc. În cele ce urmează vor fi tratate succint efectul Hall și magnetorezistiv, acestea fiind efectele care au fost studiate mai mult pentru straturile subțiri.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă j_y este densitatea curentului principal prin plăcuță (curent de comandă), atunci tensiunea Hall este dată de [2, 6, 328]

$$V_H = \frac{1}{ne} jbB = R_e jBb, \qquad 6.4.1$$

$R_e = \frac{1}{ne}$ fiind așa-numita *constantă Hall* pentru electroni. Dacă purtătorii de sarcină sînt golurile, constanta Hall pentru goluri va fi $R = \frac{1}{pe}$.

Ținînd seama de $\sigma = ne\mu$, rezultă că mobilitatea purtătorilor (electronilor) se poate pune sub forma

$$\mu_H = \sigma R_e; \quad R_e = \rho \mu_H \qquad 6.4.2$$

În semiconductorii cu conductibilitate mixtă, densitatea de curent este $\boldsymbol{j} = \boldsymbol{j}_n + \boldsymbol{j}_p$, iar pentru μ_H (numită și mobilitatea Hall) se obține expresia

$$\mu_H = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_p^2}{p\mu_p + n\mu_n}. \qquad 6.4.2, \text{ a}$$

În expresiile lui R_e sau R_p sarcina e se ia cu sensul respectiv. Ținînd seama că j_y se poate exprima în funcție de intensitatea curentului prin plăcuță conform relației $j_y = \frac{I}{bh}$, relația 6.4.1 devine

$$V_H = R_e \frac{IB}{h}. \qquad 6.4.1, \text{ a}$$

Din relația 6.4.2 rezultă că tensiunea Hall crește cu scăderea grosimii plăcuței. Pentru straturi subțiri (metalice sau semiconductoare) această scădere este limitată de efectul de dimensiune și în special de împrăștierea suplimentară a purtătorilor pe fețele stratului (v. § 6.1 și 6.2). Fenomenele de împrăștiere duc la micșorarea drumului liber mediu și deci la micșorarea lui μ care intervine ca un factor esențial în expresia tensiunii Hall.

O tratare mai riguroasă a efectului Hall (și a efectelor galvanomagnetice și termomagnetice în general) se poate face cu ajutorul ecuației Boltzmann, în care sînt luate în considerare efectele de împrăștiere prin medierea timpului de relaxare τ_e în condițiile aplicării unui cîmp magnetic slab.

Forța $\boldsymbol{F}$ care intervine în ecuația Boltzmann este *forța Lorentz* (presupunînd și acțiunea forței datorate cîmpului electric)

$$\boldsymbol{F} = e\{\boldsymbol{E} + [\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}]\} = e\{\boldsymbol{E} + [\boldsymbol{vB}]\}. \qquad 6.4.3$$

Prin cîmpuri magnetice slabe se înțeleg cîmpurile pentru care timpul de relaxare τ al purtătorilor de sarcini este cu mult mai mic decît perioada de rotație a electronilor (purtătorilor) pe o orbită circulară în cîmp magnetic, adică

$$\tau \ll T_c. \qquad 6.4.4$$

Ținînd seama că frecvența ω_c de *rezonanță ciclotronică*, a mișcării purtătorilor de masă efectivă m^* pe o orbită circulară în cîmp magnetic, este $\omega_c = \frac{2\pi}{T_c} = \frac{e}{m^*} B$, condiția 6.4.4. se scrie

$$\tau \ll \frac{m^*}{e} \cdot \frac{2\pi}{B}. \qquad 6.4.5$$

Relația 6.4.5 se mai poate scrie [6] și sub forma

$$\mu B \ll 1, \tag{6.4.6}$$

unde $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$ (v. § 6.1). Inegalitatea 6.4.6 reprezintă criteriul cîmpurilor magnetice slabe.

În cazul unui semiconductor omogen, cu suprafețe izoenergetice sferice, plasat într-un cîmp magnetic $\boldsymbol{B}$ și într-un cîmp electric $\boldsymbol{E}$ luînd în considerare prezența a două tipuri de purtători, densitatea de curent va fi (v. 6.2.3)

$$\boldsymbol{j} = \boldsymbol{j}_n + \boldsymbol{j}_p = \frac{-e\hbar}{4\pi^3 m_n^*}\int_{(V_k)} \boldsymbol{k} f_1^{(n)}(\boldsymbol{k})\, \mathrm{d}\tau_k + \frac{e\hbar}{4\pi^3 m_p^*}\int_{(V_k)} \boldsymbol{k}' f_1^{(p)}(\boldsymbol{k}')\, \mathrm{d}\tau_{k'} \tag{6.4.7}$$

unde s-a considerat semnul minus pentru sarcina e a electronului. Pentru găsirea lui $f_1(\boldsymbol{k})$ se folosește ecuația Boltzmann pentru regim staționar 6.1.21 în care $\nabla_{\boldsymbol{r}} f = 0$ (semiconductor omogen)

$$\frac{1}{\hbar}\boldsymbol{F}\nabla_k f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) = -\frac{f_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})}{\tau(\boldsymbol{k})_e}. \tag{6.4.8}$$

Ținînd seama de 6.4.3. relația 6.4.8 devine

$$\frac{e}{\hbar}\{\boldsymbol{E} + [\boldsymbol{v}\boldsymbol{B}]\}\nabla_k f = -\frac{f_1(\boldsymbol{k})}{\tau}. \tag{6.4.9}$$

Funcția $f_1(\boldsymbol{k})$ se poate căuta sub forma (v. 6.1.23)

$$f_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) = -\frac{\partial f_0}{\partial E}\boldsymbol{k}\chi(W), \tag{6.4.10}$$

unde $\chi(W)$ este un vector arbitrar care depinde de energia purtătorilor de sarcini, avînd forma (v. [6, 93])

$$\chi_n = -\frac{e\hbar\tau_e}{m_n^*}\left\{\boldsymbol{E} + \frac{e\tau_e}{m_n^*}[\boldsymbol{B}\boldsymbol{E}]\right\} \tag{6.4.11}$$

pentru electroni și

$$\chi_p = \frac{e\hbar\tau_p}{m_p^*}\left\{\boldsymbol{E} - \frac{e\tau_p}{m_p^*}[\boldsymbol{B}\boldsymbol{E}]\right\} \tag{6.4.12}$$

pentru goluri. Componenta electronică a curentului va fi atunci

$$\boldsymbol{j}_n = \frac{e^2\hbar^2}{4\pi^3 m_n^{*2}}\int_{(V_k)} \frac{\partial f_0}{\partial W}\left\{\tau_e(\boldsymbol{k}\boldsymbol{E}) + \frac{e\tau_e}{m^*}\boldsymbol{k}[\boldsymbol{B}\boldsymbol{E}]\right\}\boldsymbol{k}\,\mathrm{d}\tau_k. \tag{6.4.13}$$

Luînd în considerare relațiile 6.2.11 și 6.2.12, se găsește pentru j_n o expresie similară cu 6.2.13

$$\boldsymbol{j}_n = \frac{e^2 n}{m_n^*}\boldsymbol{E}\frac{4}{3\sqrt{3}}\int_0^\infty \tau_e\, \mathrm{e}^{-\alpha}\alpha^{-3/2}\,\mathrm{d}\alpha + \frac{e^3 n}{m_n^{*2}}[\boldsymbol{B}\boldsymbol{E}]\frac{4}{3\sqrt{3}}\int_0^\infty \tau_e^2\, \mathrm{e}^{-\alpha}\alpha^{3/2}\,\mathrm{d}\alpha. \tag{6.4.14}$$

Folosind valoarea medie a timpului de relaxare (vezi și formula 6.2.16), precum și valoarea medie a pătratului timpului de relaxare, relația 6.4.14 devine

$$\boldsymbol{j}_n = en\mu_n\boldsymbol{E} + \frac{\langle\tau_e^2\rangle}{|\langle\tau_e\rangle|^2}en\mu_n^2[\boldsymbol{B}\boldsymbol{E}] = en\mu_n\boldsymbol{E} + r_n en\mu_n^2[\boldsymbol{B}\boldsymbol{E}]. \tag{6.4.15}$$

Scanned with OKEN Scanner

În relația 6.4.15 s-a ținut seama că $\mu_n \frac{e\langle\tau_e\rangle}{m_n}$ și de notația

$$r_n = \frac{\langle\tau_e^2\rangle}{|\langle\tau_e\rangle|^2}, \qquad 6.4.16$$

parametru care caracterizează mecanismele de împrăștiere a purtătorilor, mecanisme ce determină timpul de relaxare $\tau(k)$. Similar se obține pentru goluri

$$\boldsymbol{j}_p = ep\mu_p \boldsymbol{E} - r_p ep\mu_p^2 [\boldsymbol{BE}], \qquad 6.4.17$$

deci densitatea totală de curent va fi

$$\boldsymbol{j} = e[p\mu_p + \mu_n n)\,\boldsymbol{E} - er_n \left(\frac{r_p}{r_n} p\mu_n^2 - n\mu_n^2\right)[\boldsymbol{BE}]. \qquad 6.4.18$$

În cazul împrăștierii elastice, cînd $W = W'$, iar $k = k'$, pentru orice mecanism de împrăștiere raportul $\frac{r_p}{r_n}$ devine

$$\frac{r_p}{r_n} = \frac{\langle\tau_n^2\rangle}{|\langle\tau_p\rangle|^2} \frac{|\langle\tau_e\rangle|^2}{\langle\tau_e^2\rangle} = 1, \qquad 6.4.19$$

adică $r_n = r_p = r$. Densitatea de curent $\boldsymbol{j}$ se scrie atunci (din 6.4.18)

$$\boldsymbol{j} = e(n\mu_n + p\mu_p)\,\boldsymbol{E} - re(p\mu_p^2 - n\mu_n^2)\,[\boldsymbol{BE}]. \qquad 6.4.20$$

În cazul ales în figura 6.28, curentul de comandă este orientat după axa ox, adică $j_x = j$ iar $j_y = j_z = 0$ și $B = B_z$ iar $B_x = B_y = 0$. Întrucît în urma acțiunii cîmpului magnetic apare tensiunea Hall, adică un cîmp $E_y \neq 0$ după direcția oy, formula 6.4.20 se scrie sub forma a două relații [6]:

$$j_x = e(p\mu_p + n\mu_n)\,E_x + re(p\mu_p^2 - n\mu_n^2)\,BE_y = j, \qquad 6.4.21$$

$$j_y = e\,(p\mu_p + n\mu_n)\,E_y - re(p\mu_p^2 - n\mu_n^2)\,BE_x = 0. \qquad 6.4.22$$

Dacă se rezolvă sistemul în raport cu E_y se găsește

$$E_y = \frac{r}{e} \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2} jB = RjB. \qquad 6.4.23$$

Coeficientul Hall are în acest caz expresia

$$R = \frac{r}{e} \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2}, \qquad 6.4.24$$

adică depinde de mecanismul de împrăștiere prin intermediul factorului r. În cazul împrăștierii pe fononii acustici de relaxare, definit prin relația 6.1.41 în care se pune $W = k_B T$, devine

$$\tau = \frac{\tau_0}{m^{*3/2} k_B^{1/2} T^{3/2}} \alpha^{-1/2} \qquad 6.4.25$$

și pe baza formulei 6.4.16 rezultă

$$r = \frac{3\pi}{8}. \qquad 6.4.26$$

Pentru împrăștierea pe ionii de impuritate, în conformitate cu expresia 6.1.35, se găsește [6]

$$r = \frac{315\pi}{512} = 1{,}93. \qquad 6.4.27$$

Scanned with OKEN Scanner

În cazul straturilor subțiri r va fi determinat în esență de împrăștierea pe suprafețele probei, precum și pe granițele intercristaline (la straturi policristaline). Elaborarea teoriei efectelor galvanometrice și termomagnetice în cazul straturilor subțiri, ținînd seama de particularitățile acestora, este deosebit de dificilă. Pentru straturile metalice această teorie a fost elaborată de Kaner [94], precum și de Koenigsberg (95) Sondheimer [21], Kao[96] și alții. O succintă trecere în revistă a rezultatelor acestor autori o face Chopra [29], care, printre altele, a efectuat cercetări importante asupra efectului magnetorezistiv în straturile de Ag, Au, In și Al [97].

După cum se știe, *efectul magnetorezistiv* reprezintă variația rezistenței electrice a conductorilor sau semiconductorilor sub acțiunea cîmpului magnetic. El este caracterizat de coeficientul magnetorezistiv H

$$H = \frac{1}{B^2}\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0},$$

B fiind inducția cîmpului magnetic, iar $\Delta\rho = (\rho - \rho_0)$ variația respectivă a rezistenței. În cazul straturilor subțiri fenomenul depinde de efectul de dimensiune prin intermediul rezistivităților ρ și ρ_0 (v. formulele 6.2.56 și 6.2.57).

Efectul Nernst constă în apariția unui gradient de temperatură de-a lungul curentului de comandă $\boldsymbol{j}$ care trece prin strat, iar *efectul Ettinghausen* constă în apariția unui gradient de temperatură într-o direcție perpendiculară pe cîmpul $\boldsymbol{B}$ și pe curentul $\boldsymbol{j}$. Ambele aceste efecte apar datorită distribuției statistice a vitezelor electronilor și accelerării diferite a acestora într-un cîmp electric; de aceea este evident că ambele efecte depind mai ales de mecanismele de împrăștiere, la care, în cazul straturilor subțiri, trebuie să se adauge contribuția împrăștierii pe fețele probei. Din nefericire în literatură lipsesc aproape cu desăvîrșire măsurători și calcule sistematice asupra acestor efecte pentru straturile subțiri.

Sondheimer a găsit expresia constantei Hall pentru diferite direcții de aplicare a cîmpului magnetic ($H_\perp$ și $H_{||}$) în ipotezele $\gamma > 1$ și $\gamma \ll 1$[21]. Expresiile pentru mobilitățile Hall se pot atunci scrie cu ajutorul respectivelor constante Hall (v. relația 6.4.2) și al rezistivităților găsite în cadrul teoriei efectului de dimensiune pentru electroconductibilitate (v. 6.2.56 și 6.2.57):

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} = \frac{R_{strat}}{\rho_{strat}} \qquad 6.4.28$$

$$\mu = \frac{R_{st}}{\rho_0} \cdot \frac{1}{1 + \frac{3}{8\gamma}(\gamma - p)} \quad (\gamma > 1) \qquad 6.4.29$$

$$\mu = \frac{R_{st}}{\rho_0} \frac{1}{\frac{4}{3}\frac{1-p}{1+p}\frac{1}{\gamma \ln\left(\frac{1}{\gamma}\right)}}, \quad (\gamma \ll 1). \qquad 6.4.30$$

Aceste relații se mai pot pune sub forma [21, 29]:

$$\mu \simeq \frac{\mu_0}{1 + \frac{3}{8\gamma}(1 - p)} \quad (\gamma > 1) \qquad 6.4.31$$

$$\mu \simeq \frac{\mu_0}{\ln\left(\frac{1}{\gamma}\right)}, \quad (\gamma \ll 1) \qquad 6.4.32$$

μ_0 fiind mobilitatea în materialul masiv.

Scanned with OKEN Scanner

Curbele teoretice pentru R_{st} și μ_{st} calculate pentru $\gamma > 1$ și cîmpuri magnetice slabe sînt redate după [29] în figura 6.29.

După Sondheimer [21], expresia constantei Hall pentru straturi subțiri, în cazul $\gamma \ll 1$ și $p \ll 1$, are forma

$$R_{st} \approx R_0 \frac{4}{3} \frac{1-p}{1+p} - \frac{1}{\gamma \left(\ln \frac{1}{\gamma}\right)^2} \quad (p \ll 1,\ \gamma \ll 1). \qquad 6.4.33$$

În figura 6.29 este reprezentată această dependență pentru diferite valori ale lui p. Pentru straturi metalice groase ($\gamma > 1$) calculele au arătat că $R_{st} \simeq R_0$, adică practic

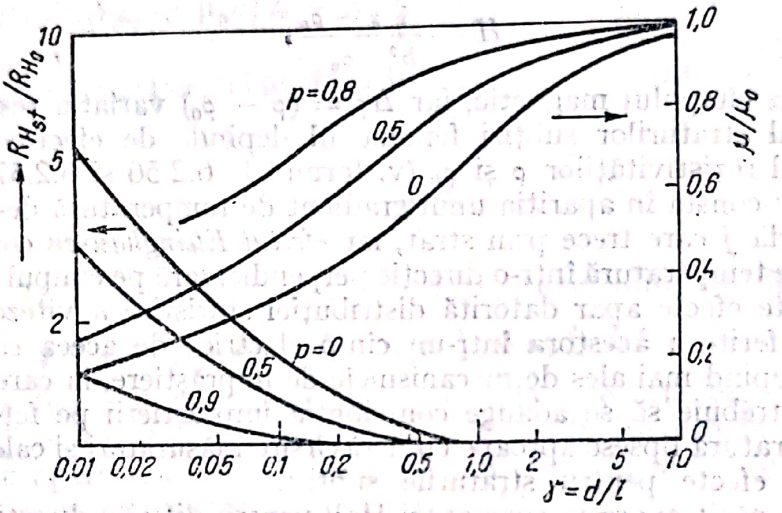


Fig. 6.29

coincide cu valoarea constantei Hall a materialului masiv [21, 29]. În cazul straturilor semiconductoare, pentru cîmpuri magnetice slabe (v. 6.4.6) constanta Hall se exprimă prin formula

$$R_{st} = R_0 \eta\left(\frac{1}{\gamma}\right), \qquad 6.4.34$$

factorul de corecție $\eta\left(\frac{1}{\gamma}\right)$ avînd o formă analitică complexă [98, 99]. Acest factor se apropie de unitate în cazul straturilor groase ($\gamma \gg 1$) și ca atare $R_{st} \approx R_0$.

În straturile semiconductoare la ambele fețe ale probei pot exista pelicule îmbogățite în purtători (adică straturi de sarcină spațială), ceea ce duce la apariția unui potențial de suprafață V_s și la o curbare corespunzătoare a zonelor energetice [2, 29, 99]. Considerînd o împrăștiere inelastică a purtătorilor pe planul inferior ($z = 0$) al stratului și o împrăștiere elastică pe planul $z = L_c$, rezultă că electronii (purtătorii), parcurgînd sarcina spațială, își măresc energia lor cinetică. Ținînd seama de acest lucru mobilitatea de suprafață μ_s a electronilor se poate scrie sub forma [29, 99]

$$\mu_s = \frac{\mu_0}{1 + \frac{l}{L_c}\sqrt{1+v_s}}, \qquad 6.4.35$$

unde $v_s = \frac{eV_s}{2k_BT}$; cu L_c s-a notat distanța medie dintre suprafața probei și centrul stratului de sarcină spațială. Relația 6.4.35 este valabilă și pentru goluri, dacă v_s

se ia cu semn schimbat. Dacă purtătorii nu se împrăştie numai inelastic atunci intervine parametrul p, iar L_c se micşorează de $1 - p$ ori, ceea ce conduce la expresia

$$\mu_s = \frac{\mu_0}{1 + \frac{l}{L_c}(1-p)\sqrt{1+v_s}}. \qquad 6.4.36$$

În ceea ce priveşte efectul magnetorezistiv, calculele lui Amith [98] au condus la relaţia

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0 H^2} = \mu_0^2 - \eta^2\left(\frac{1}{\gamma}\right)\mu_{st}^2, \qquad 6.4.37$$

unde $\eta\left(\frac{1}{\gamma}\right)$ este acelaşi cu cel din formula 6.4.34

6.4.1.1. Unele rezultate experimentale

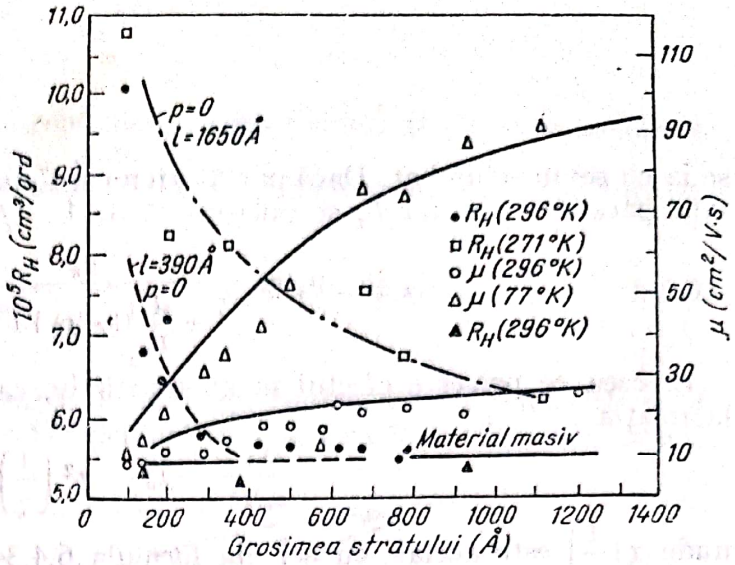
În privinţa efectelor galvanomagnetice la straturi metalice şi semiconductoare există un volum de date experimentale deosebit de bogat. Aici vor fi redate doar cîteva rezultate ilustrative, legate mai ales de efectul de dimensiune şi de mecanismele de împrăştiere în straturile subţiri. Unele au şi fost menţionate în paragraful precedent (figurile 6.8, 6.9, 6.10, 6.22). Ceea ce considerăm că trebuie analizat mai profund este faptul dacă formulele 6.4.29 ÷ 6.4.33, deduse din teoria Fuchs-Sondheimer [21, 29], trebuie luate ca atare, sau trebuie să se ţină seama în mai mare măsură de complexitatea realităţii experimentale şi mai ales de condiţiile de pregătire a probelor. Astfel, conform formulei 6.4.33, precum şi dependenţei teoretice a lui R_{st} de grosime (reprezentată în figura 6.30) rezultă că R_H trebuie să crească cu scăderea grosimii; Chopra [29] se întreabă chiar de ce în literatură există rezultate experimentale care constată scăderea lui R_H cu d (v.[37]). Este adevărat că odată cu creşterea lui ρ (datorită scăderii lui d), chiar dacă μ (vezi şi 6.4.32), constanta Hall ar trebui totuşi să crească cu d, conform formulei 6.4.2. Dar este de presupus că datorită defectelor care apar în strat la $d < 50$ Å şi mai ales existenţei unor pori, insuliţe, sau a discontinuităţii stratului (stratul încă nu e continuu), precum şi altor cauze, este posibilă o scădere apreciabilă a lui μ (mult mai mult decît prevede teoria), încît, în consecinţă, R_H să scadă. Rezultatele găsite de Chopra şi col. [115] se referă probabil la straturi epitaxiale sau policristaline cu o bună structură, deci μ_H nu scade apreciabil chiar şi pentru grosimi mai mici de 150 ÷ 200 Å (fig. 6.30). Astfel se şi explică creşterea lui R_H cu scăderea grosimii, creştere explicabilă şi prin creşterea corespunzătoare a lui ρ datorită efectului de dimensiune (fig. 6.30). În alte lucrări însă, probabil datorită scăderii apreciabile a lui μ_H, se constată o scădere a lui R_H odată cu scăderea grosimii (v. curbele pentru R_H din figurile 6.8 şi 6.9).

Mai recent (1972), Rybko şi col. [116] au studiat proprietăţile electrice ale straturilor epitaxiale de Ge depuse pe GaAs şi au găsit că în general mobilitatea purtătorilor scade pentru grosimi sub 0,5 μ (fig. 6.31,a); după cum reiese din figura 6.31,a, pentru aceste grosimi se constată o uşoară scădere a lui R_H, pe cînd electroconductibilitatea rămîne aproximativ constantă (fig. 6.31, b). În figura 6.32 sînt redate dependenţele de T^{-1} a constantei Hall şi a mobilităţii purtătorilor în aceste straturi, pentru diferite grosimi [116][6].

[6] O sinteză asupra metodelor de obţinere a proprietăţilor electrice ale straturilor de Ta este făcută de Baker [117]. Straturile subţiri de W sînt studiate în [118], iar proprietăţile electrice şi termoelectrice ale straturilor de cupru sînt cercetate în [119].

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 6.30



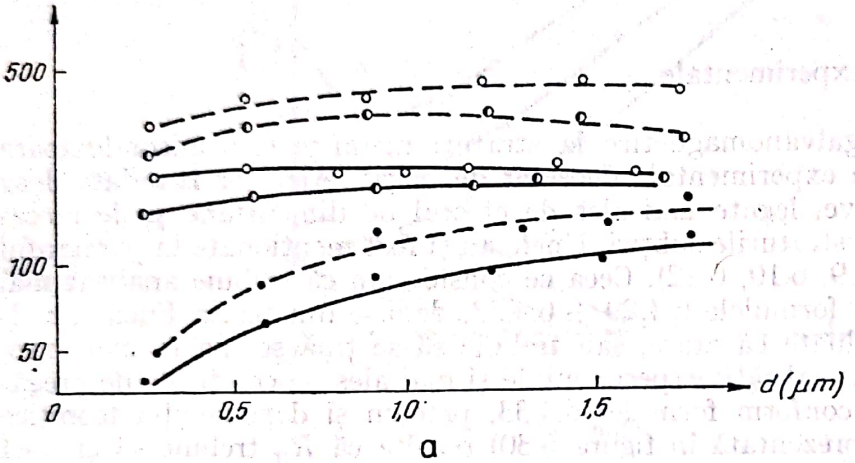
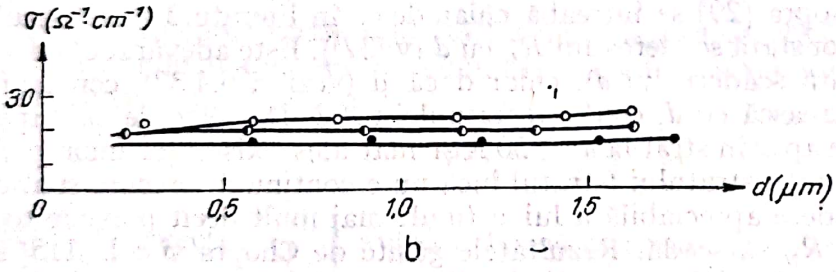


Fig. 6.31



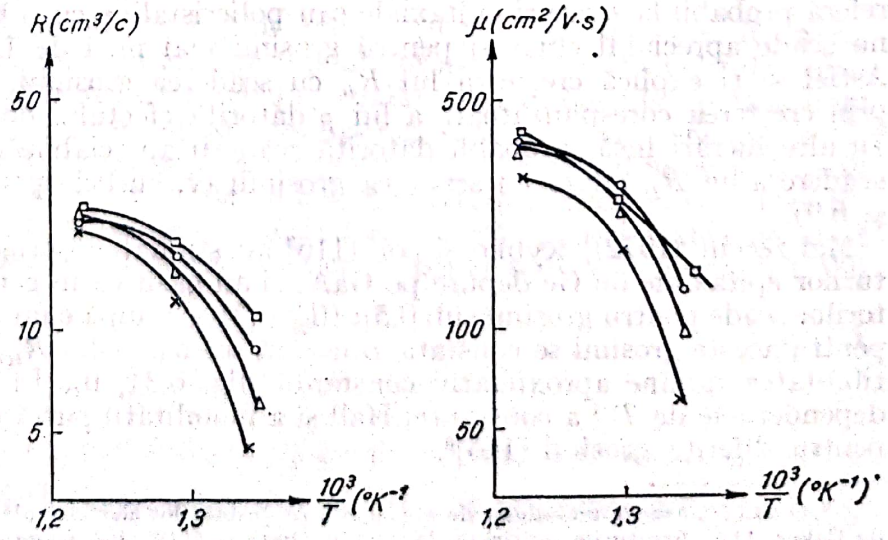


Fig. 6.32

În figura 6.33 sînt reprezentate dependențele $\mu_H = f(d)$ și $\mu_H = f(T)$ pentru straturile subțiri de Te[120]. Se observă efectul de dimensiune în dependența $\mu_H = f(d)$ (fig. 6.33,a), în conformitate cu prevederile teoriei Fuchs-Sondheimer [21].

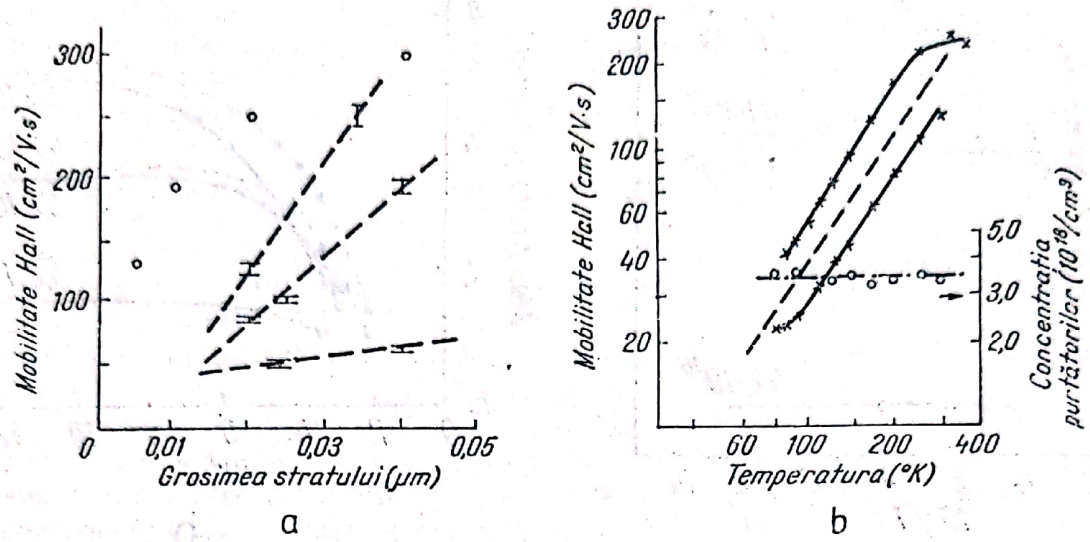


Fig. 6.33

Proprietățile electrice și galvanomagnetice ale strucrurilor subțiri de InSb, InAs, HgTe și Ag_2Te au fost sistematic studiate de Paparoditis [77]. Straturile subțiri de InSb, InAs, GaAs și alți compuși au fost de asemenea studiate în numeroase lucrări (v. de exemplu lucrările [56, 57, 76, 78, 85 ÷ 92, 121, 126, 128]). În figura 6.34 sînt redate curbele care arată dependența de temperatură a mobilității electronilor

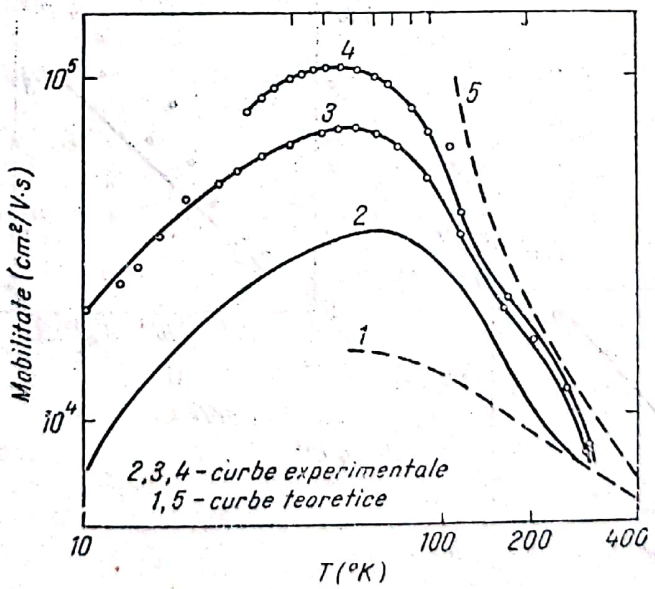


Fig. 6.34

din straturile epitaxiale de GaAs[85], iar în figura 6.35 se arată dependențele $R_H = f(T^{-1})$ și $\mu_H = f(T^{-1})$ pentru straturile epitaxiale de InAs[126]. O sinteză asupra electroconductibilității în straturile subțiri semiconductoare precum și asupra efectelor galvanomagnetice în aceste straturi este făcută de J. C. Anderson [122]. Proprietățile electrice ale PbTe, ZnTe, CdTe, CdS, ZnSe și a altor compuși de tipul $A^{II}B^{VI}$ au fost studiate de Spînulescu, Dima, Șalimova și col. etc. [41, 43 ÷ 47,

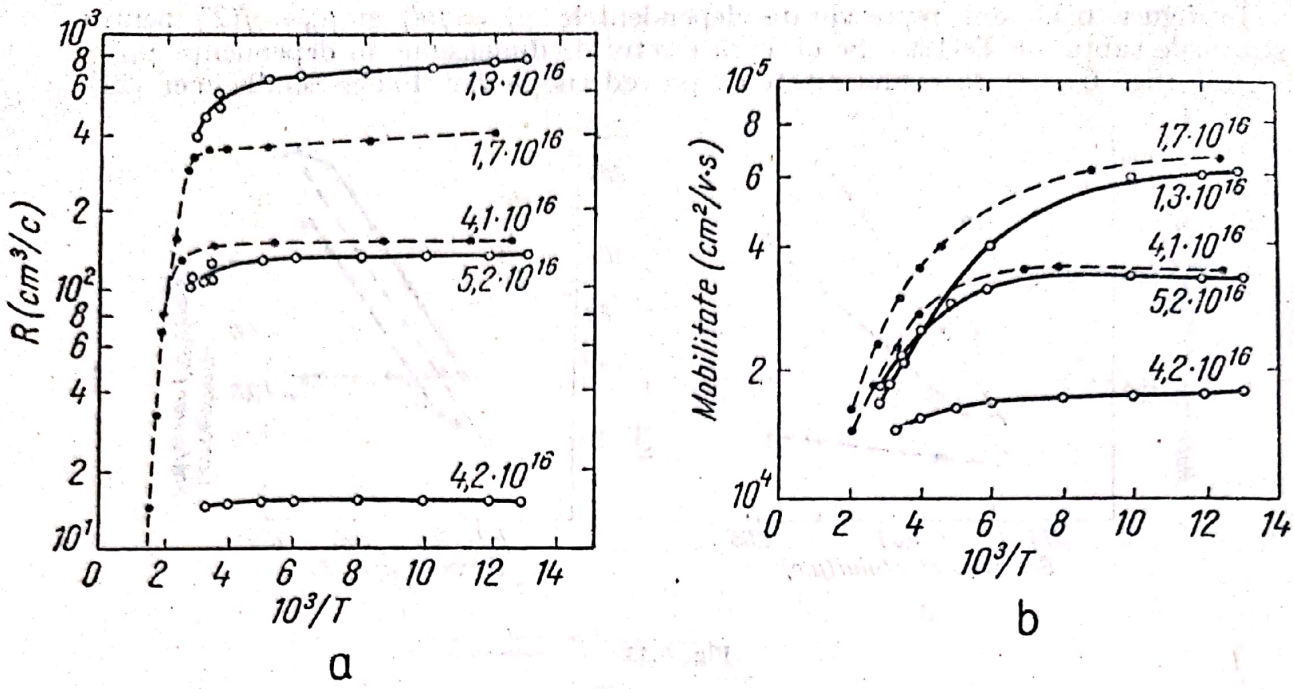


Fig. 6.35

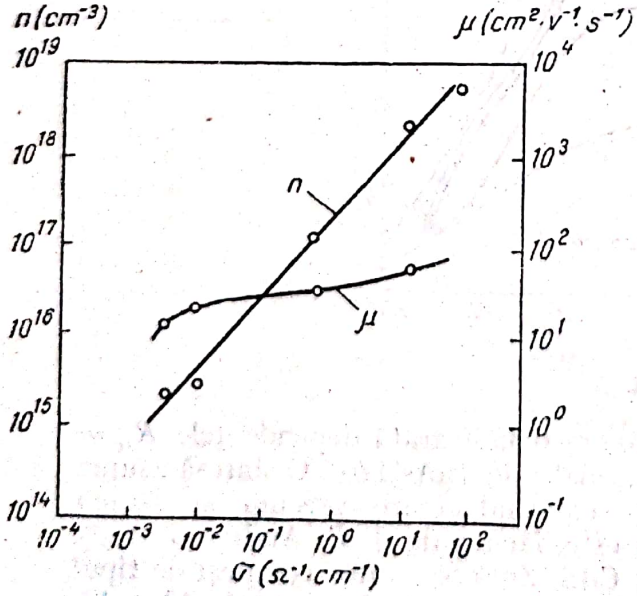


Fig. 6.36

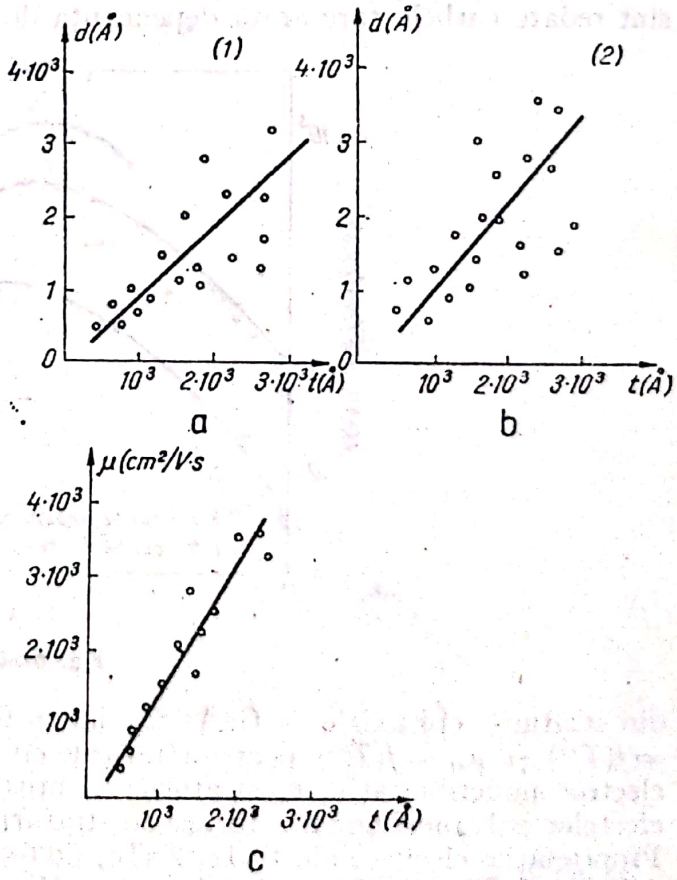


Fig. 6.37

Scanned with OKEN Scanner

58, 59, 64 ÷ 66, 123]. Mai recent (1973), Ipri și Zemel [124, 125] au studiat unele proprietăți electrice și galvanomagnetice ale straturilor epitaxiale de siliciu crescute pe suporturi de safir, Snejdar și col. [127] pe cele ale straturilor policristaline de CdSe, iar Alexandrova și col. [129] pe cele de GaAs. În figura 6.36 sînt redate dependențele concentrației și mobilității purtătorilor de conductibilitatea straturilor de CdSe [127], iar în figura 6.37 sînt redate dependența dimensiunilor cristalitelor și mobilității purtătorilor în funcție de grosimea probei pentru straturile subțiri de InSb [128] [7].

6.4.1.2. Efecte cuantice de dimensiune

Cînd grosimea straturilor (metalice sau semiconductoare) devine comparabilă sau mai mică decît lungimea drumului liber mediu l, intervin așa-numitele *efecte cuantice de dimensiune* [100 ÷ 105].

Crittenden și col. au arătat că zona Brillouin pentru straturi subțiri constă dintr-o serie discretă de benzi ale vectorilor de stare ale undelor staționare (v. [2, 4 ÷ 6]), fapt care necesită o abordare diferită, pînă la un anumit grad, a fenomenelor de transport și de împrăștiere a purtătorilor în respectivele straturi [103]. După cum arată majoritatea cercetătorilor [29, 100 ÷ 106], din cauza grosimii finite a straturilor, componenta transversală a cvasiimpulsului p (deci și a vectorului de stare $\boldsymbol{k}$) se cuantifică. Ca urmare, densitatea de stări a electronilor după energii se despică în nivele cvasidiscrete, ceea ce conduce la o oarecare lărgire suplimentară a lărgimii ΔE_0 a zonei interzise [8].

Luțki [107] și Bezak[108] au analizat efectul cuantic datorat influențelor dimensiunilor (grosimii) stratului pentru metale și semiconductorii degenerați, arătînd că nivelele suplimentare (ale efectului de dimensiune) depind de grosimea d a probei. Tot de grosimea d a stratului depinde și poziția nivelului Fermi în structura de benzi; deci cînd d se micșorează, nivelele efectului de dimensiune se deplasează față de nivelul F care, la rîndu-i, oscilează în sus și în jos, ceea ce conduce la apariția proprietăților semiconductoare în straturile subțiri metalice [106]. Aceste proprietăți apar datorită faptului că, în urma deplasării nivelului F, starea fundamentală în zona de conducție, cuantificată, va fi mai sus decît zona de valență. Fenomenul de semiconductibilitate a fost observat în straturile policristaline [109] de bismut și respectiv în straturile monocristaline [110]. Deveny a analizat proprietățile semiconductoare ale straturilor subțiri de plumb [111].

După cum au arătat Luțki [107] și Bezak [108], dependența oscilatorie a nivelului Fermi F de grosimea d a stratului, provocată de efectele cuantice de dimensiune, trebuie să ducă la apariția unor oscilații în evoluția fenomenelor de transport. Asemenea oscilații au fost observate de Ogrin și col. [112] la rezistivitate, coeficient Hall și efect magnetorezistiv în cîmpuri magnetice slabe, în straturile subțiri de bismut (fig. 6.38). Luțki și col. a observat oscilații ale curenților de tunelare în sistemul bismut-vid-bismut [113]. Pentru straturile semiconductorilor nedegenerați, efectele cuantice introduse de dimensiunile stratului asupra conductibilității electrice și mecanismelor de împrăștiere, au fost cercetate de Demihovski și Tavgher [114]. Mult mai recent Molin și col. [137] au studiat efectele cuantice de dimensiune la straturile subțiri de InSb. În figura 6.39 sînt redate rezultatele măsurătorilor făcute de acest colectiv asupra mobilității purtătorilor în funcție de grosimea probelor.

[7] Informații recente asupra proprietăților electrice (mobilități, conducție, concentrații ale purtătorilor, magnetorezistență etc.) ale straturilor subțiri pot fi găsite și în lucrările [129 ÷ 136].

[8] Despicarea suplimentară a cvasinivelelor apare în cazurile în care distanța ΔE_0 dintre subzone este mai mare decît lărgirea lor în urma împrăștierii termice ($\sim k_B T$) sau împrăștierii prin alte mecanisme $\left(\sim \frac{h}{\tau_0}\right)$ [29].

Scanned with OKEN Scanner

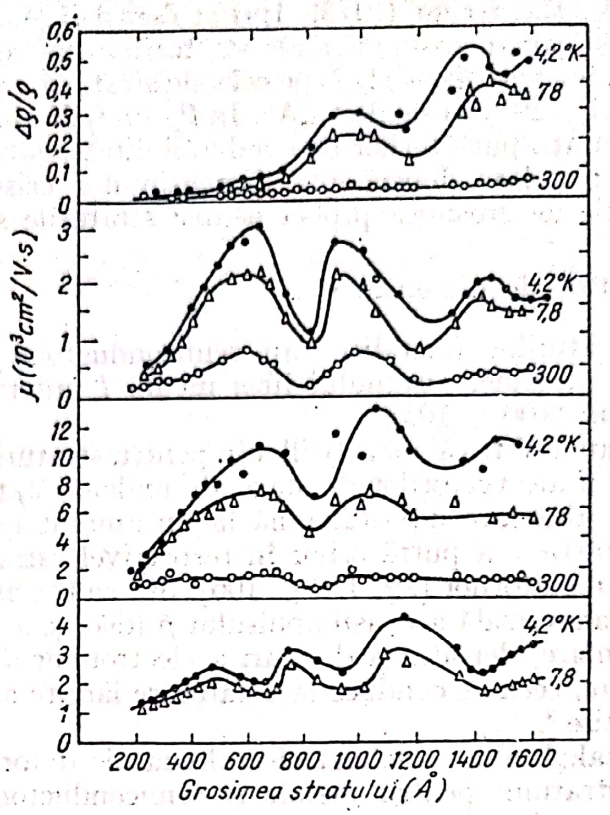


Fig. 6.38

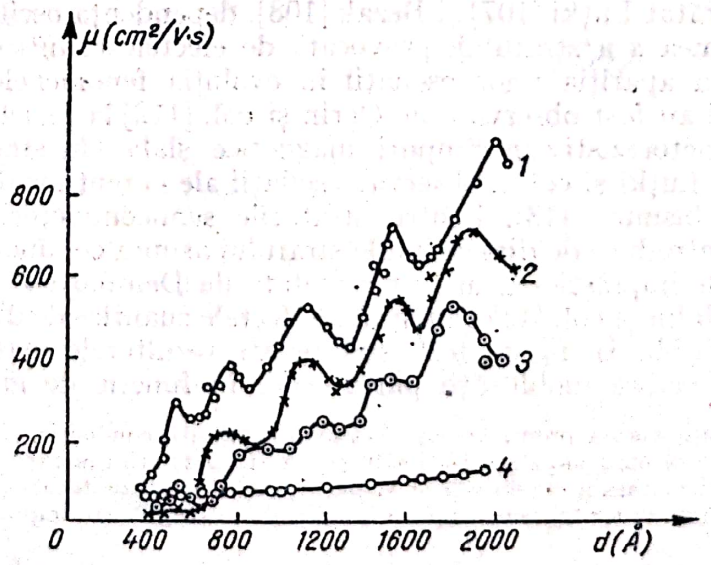


Fig. 6.39

6.4.2. *Efecte termoelectrice și termomagnetice*

Din categoria fenomenelor termoelectrice fac parte trei efecte:

Efectul Seebeck constă în apariția unei tensiuni termoelectromotoare într-un circuit închis format din doi conductori (semiconductori) diferiți ca natură, ale căror suduri se află la temperaturi diferite, adică între ele există un gradient de temperatură ΔT:

$$V_{12} = \alpha_{12}\Delta T = \alpha_{12}(T_2 - T_1), \quad T_2 > T_1. \tag{6.4.38}$$

Coeficientul α_{12} se numește coeficient al tensiunii termoelectromotoare diferențiale.

Efectul Peltier, constă în degajarea sau absorbția de căldură la contactul a doi conductori (semiconductori) prin care trece un curent electric j. Cantitatea de căldură este proporțională cu intensitatea curentului,

$$q_\pi = \pi j, \tag{6.4.39}$$

unde q_π este densitatea curentului de căldură, j densitatea curentului electric, iar π așa-numitul coeficient Peltier diferențial.

Efectul Thomson, constă în absorbția sau degajarea de căldură în volumul unui conductor (sau semiconductor) parcurs de un curent electric și supus unui gradient (longitudinal) de temperatură. Cantitatea de căldură Thomson degajată de unitatea de volum în unitatea de timp este

$$Q_T = -\tau j \nabla T, \tag{6.4.40}$$

τ fiind coeficientul Thomson, iar j densitatea curentului.

Efectul Seebeck apare datorită tendinței electronilor (purtătorilor) de a se difuza din regiunea mai caldă spre regiunea mai rece, energia lor medie fiind mai mare. Apare astfel un gradient de concentrație, concentrația electronilor fiind mai mare în regiunea temperaturii mai mari T_2. Ca urmare a tendinței de atingere a unui regim staționar, concentrațiile tind să se egaleze, ceea ce duce la apariția unui curent de difuzie din regiunea cu o concentrație mai mare spre regiunea cu o concentrație mai mică a purtătorilor. În consecință, la capătul unde vin electronii (sudura rece) apare o sarcină (negativă) în surplus, deci între cele două suduri (capete) apare un cîmp electric $\boldsymbol{E}$ care oprește acumularea în continuare a sarcinilor. La echilibru, curentul invers produs de acest cîmp echilibrează curentul de difuzie apărut ca rezultat al gradientului (inițial) de concentrație. Diferența de potențial apărută pe seama acestui cîmp electric constituie *tensiunea termoelectromotoare* din circuit.

Apariția concentrației purtătorilor de sarcini în regiunea sudurii calde are loc numai în semiconductorii nedegenerați. În cazul semiconductorilor degenerați, precum și în metale, mai există și curenți de difuzie (echilibrați de cei de cîmp), dar de data aceasta apariția lor se datorește diferenței dintre energiile purtătorilor din regiunile celor două suduri; tensiunea termoelectromotoare care apare în acest caz este mult mai mică.

Coeficientul diferențial α_{12} depinde de temperatură, iar într-un larg interval de temperaturi își poate schimba chiar semnul, deci relația 6.4.38 nu este adevărată pentru diferențe mari de temperatură. Pentru aflarea tensiunii electromotoare V_{12}, se integrează relația 6.4.38 ținîndu-se seama că α_{12} depinde și de materialele 1 și 2,

$$V_{12} = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_1 - \alpha_2)\, \mathrm{d}T. \tag{6.4.41}$$

Scanned with OKEN Scanner

În cazul în care circuitul constă din două materiale identice, se vede că $\alpha_1 = \alpha_2$ și $V_{12} = 0$. De asemenea, $V_{12} = 0$ dacă cele două suduri au aceeași temperatură ($T_1 = T_2$). Din 6.4.41 rezultă că $\alpha_{12} = \frac{dV_{12}}{dT} = \alpha_1 - \alpha_2$. Coeficienții α_1 și α_2 se numesc coeficienții Seebeck diferențiali absoluți.

Dacă gradientul de temperatură este orientat după o singură direcție, de exemplu după axa ox, atunci intensitatea cîmpului electric care apare în circuit va fi proporțională cu $\frac{dT}{dx}$,

$$E_x = \alpha \frac{dT}{dx} = \alpha \nabla T, \qquad 6.4.42$$

sau

$$\alpha = \frac{E_x\, dx}{dT} = \frac{dV_x}{dT}. \qquad 6.4.43$$

Pentru aflarea densității de curent $\boldsymbol{j}$ (vezi 6.2.4) din circuitul format din doi conductori (semiconductori), în prezența perturbațiilor externe, se apelează la ecuația Boltzmann 6.1.21

$$\boldsymbol{v} \nabla_{\boldsymbol{r}} f + \frac{1}{\hbar} (\boldsymbol{F} \nabla_{\boldsymbol{k}} f) = -\frac{f_1(\boldsymbol{k})}{\tau(\boldsymbol{k})}, \qquad 6.4.44$$

în care $\nabla_{\boldsymbol{r}} f \neq 0$, deoarece se aplică un gradient de temperatură, care face ca proba să nu fie omogenă (în ceea ce privește concentrația purtătorilor, vitezele etc.).

În ipoteza suprafețelor izoenergetice sferice, $W = \hbar^2 k^2 / 2m_n^*$ și a distribuției $f_0 = e^{-(W-F)/k_B T}$ pentru purtătorii din semiconductorii nedegenerați de exemplu, rezultă:

$$\nabla_{\boldsymbol{r}} f \simeq \nabla_{\boldsymbol{r}} f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla T + \frac{\partial f_0}{\partial F} \nabla F, \qquad 6.4.45$$

$$\nabla_{\boldsymbol{k}} f \simeq \nabla_{\boldsymbol{k}} f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial W} \nabla_{\boldsymbol{k}} W = \hbar \frac{\partial f_0}{\partial W} \boldsymbol{v}_n. \qquad 6.4.46$$

S-a considerat de asemenea că perturbația f_1 de la starea de echilibru este foarte mică (cazul cîmpurilor externe slabe), astfel încît

$$f = f_0 + f_1 \simeq f_0.$$

Ținînd seama de expresia de mai sus a lui f_0 și că $n = N_c\, e^{F/k_B T}$, rezultă (v. și 6.2.13 și 6.2.14) [6, 10]:

$$\frac{\partial f_0}{\partial W} = -\frac{n}{k_B T N_c} e^{-W/k_B T}, \qquad 6.4.47$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial F} = \frac{1}{k_B T} e^{-(W-F)/k_B T} = -\frac{\partial f_0}{\partial W}, \qquad 6.4.48$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = \frac{F - W}{T} \frac{\partial f_0}{\partial W}, \qquad 6.4.49$$

deci 6.4.45 și 6.4.46 devin:

$$\nabla_{\boldsymbol{r}} f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial W} \left(\frac{F - W}{T} \nabla T - \nabla F \right), \qquad 6.4.45, \text{a}$$

$$\nabla_{\boldsymbol{k}} f_0 = \hbar \frac{\partial f_0}{\partial W} \boldsymbol{v}_n. \qquad 6.4.46, \text{a}$$

Scanned with OKEN Scanner

Se consideră că $\boldsymbol{B} = 0$ și că asupra electronilor acționează numai un cîmp $\boldsymbol{E} = -\nabla\varphi$ provenit din potențialul electrostatic φ; în acest caz $\boldsymbol{F} = -e\boldsymbol{E} = e\nabla\varphi$, iar ecuația Boltzmann 6.4.44 se scrie (v. și 6.4.45, a și 6.4.46, a)

$$\boldsymbol{v}_n \frac{\partial f_0}{\partial W}\left[\frac{F-W}{T}\nabla T - \nabla F\right] + e\frac{\partial f_0}{\partial W}\boldsymbol{v}_n\nabla\varphi = -\frac{f_1^{(n)}(\boldsymbol{k})}{\tau(\boldsymbol{k})} \qquad 6.4.50$$

scrisă pentru funcția $f_1^{(n)}$ corespunzătoare electronilor. Această funcție este dată de (v. [6, 10])

$$f_1^{(n)}(\boldsymbol{k}) = -\tau_e \frac{\partial f_0}{\partial W}\left[\frac{F-W}{T}\nabla T - \nabla(F - e\varphi)\right]\boldsymbol{v}_n. \qquad 6.4.51$$

Considerînd numai împrăștierea purtătorilor pe fononii acustici, lungimea drumului liber mediu $l = v\tau$ nu va mai depinde de energia purtătorilor (v. formula 6.1.42, iar timpul de relaxare se poate exprima prin l, adică

$$\tau = \frac{l}{v}\frac{m_n^*}{\hbar k}. \qquad 6.4.52$$

Înlocuind pe 6.4.51 în expresia pentru calculul densității de curent (v. 6.2.4)

$$\boldsymbol{j} = \frac{e}{4\pi^3}\int \boldsymbol{v} f(\boldsymbol{k})\, \mathrm{d}\boldsymbol{k} \qquad 6.4.53$$

și efectuînd calculele într-un mod analog celor din cazul metalelor și semiconductorilor degenerați (v. formulele 6.2.10 ÷ 6.2.19), pentru componenta electronică a densității de curent (v. și [6,10]) se găsește

$$\boldsymbol{j}_n = -\frac{4nel}{32m_n^* k_B T}\left[\frac{F}{T}\nabla T - \nabla(F - e\varphi) - 2k_B\nabla T\right]. \qquad 6.4.54$$

Mobilitatea purtătorilor se poate exprima cu ajutorul timpului de relaxare conform relației

$$\tau = \frac{m^* \cdot \mu_n}{e}. \qquad 6.4.55$$

Înlocuind pe τ cu expresiile sale din 6.1.41 și 6.1.42 și ținînd seama de expresia drumului liber mediu 6.1.43 se poate scrie $\mu_n(T)$ sub forma [6]

$$\mu(T) = \frac{4}{3}\frac{el_1}{\sqrt{2\pi m_n^* k_B T}}. \qquad 6.4.56$$

Atunci 6.4.54 se poate pune sub forma

$$\boldsymbol{j}_n = n\mu_n\left[\nabla(F - e\varphi) + \left(2k_B - \frac{F}{T}\right)\nabla T\right]. \qquad 6.4.57$$

Analog se găsește și curentul de goluri j_p astfel încît densitatea totală de curent se scrie

$$\boldsymbol{j} = n\mu_n\left[\nabla(F - e\varphi) + \left(2k_B - \frac{F}{T}\right)\nabla T\right] + \\ + p\mu_n\left[\nabla(F - e\varphi) - \left(2k_B + \frac{F + \Delta W}{T}\right)\nabla T\right], \qquad 6.4.58$$

în care ΔW reprezintă lățimea zonei interzise din semiconductor.

Scanned with OKEN Scanner

Tensiunea termoelectromotoare se află la capetele circuitului deschis, adică atunci cînd $\boldsymbol{j} = 0$. În acest caz intensitatea cîmpului electric (determinat de gradientul de temperatură), care generează tensiunea termoelectromotoare, se află din 6.4.58 punînd $\boldsymbol{j} = 0$

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \frac{1}{n\mu_n + p\mu_p} \left[n\mu_n \left(2 - \frac{F}{k_B T} \right) - p\mu_n \left(2 + \frac{F + \Delta W}{k_B T} \right) \right]. \qquad 6.4.59$$

Introducînd concentrațiile purtătorilor, relația 6.4.59 devine

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \frac{1}{n\mu_n + p\mu_p} \left\{ n\mu_n \left[2 + \ln \frac{2(2\pi m_n^* k_B T)^{3/2}}{n\hbar^3} \right] - \right.$$
$$\left. - p\mu_p \left[2 + \ln \frac{2(2\pi m_p^* k_B T)^{3/2}}{p\hbar^3} \right] \right\}. \qquad 6.4.60$$

Presupunînd o variație mică a energiei Fermi cu temperatura, adică $\nabla F \simeq 0$ și neexplicitînd pe E în ecuația Boltzmann, densitatea de curent $\boldsymbol{j}_n$ (se consideră numai electronii) (v. 6.2.16; 6.2.45,a) este

$$\boldsymbol{j} = \frac{ne^2}{m^*} \langle \boldsymbol{\varkappa}^* \rangle = \frac{ne^2}{m^*} \left\langle \tau \left(E + \frac{F - W}{eT} \nabla T \right) \right\rangle, \qquad 6.4.61$$

în care (v. 6.2.16)

$$\boldsymbol{Q} = e\boldsymbol{E} + \frac{F - W}{T} \nabla T - \nabla F.$$

Din condiția $\boldsymbol{j} = 0$ rezultă expresia tensiunii termoelectromotoare [4 ÷ 6, 10] (v. și 6.4.42,a)

$$E = \frac{1}{eT} \left[\frac{\langle \tau E \rangle}{\langle \tau \rangle} - F \right] \nabla T = \alpha \nabla T. \qquad 6.4.62$$

Rezultă pentru coeficientul termoelectric expresia

$$\alpha = \frac{1}{eT} \left[\frac{\langle \tau W \rangle}{\langle \tau \rangle} - F \right]. \qquad 6.4.63$$

În expresiile 6.4.64 și 6.4.65 $\langle \tau \rangle$ și $\langle \tau W \rangle$ sînt definite prin relațiile 6.2.20 ÷ 6.2.22. Dacă $\tau = \tau_0 W^p$ (conform relației 6.2.21), coeficientul termoelectric α devine, în urma medierilor respective,

$$\alpha = \frac{1}{eT} \left[\left(\frac{5}{2} + p \right) - F \right]. \qquad 6.4.64$$

Se observă că acest coeficient depinde de mecanismele de împrăștiere.

Pentru metale și semiconductorii degenerați, în ecuațiile 6.4.45 ÷ 6.4.51 drept funcție f_0 se ia funcția Fermi-Dirac. În ipoteza suprafețelor izoenergetice sferice și considerînd împrăștierea electron-fonon, coeficientul Seebeck pentru metale se scrie (probe masive) [138]

$$\alpha_0 = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eF} (V + U), \qquad 6.4.65$$

unde

$$V = \left(\frac{\partial \ln A}{\partial \ln W} \right)_{W=F}, \quad U = \left(\frac{\partial \ln l}{\partial \ln W} \right)_{W=F}.$$

Scanned with OKEN Scanner

În aceste expresii A este suprafața Fermi (v. 6.1.5). În aproximația electronilor liberi $V = 1$. În teoria lui Bloch pentru metale, $l \simeq W^2$ și ca atare $U = 2$. În acest caz 6.4.69 devine (neluînd în seamă semnul sarcinilor)

$$\alpha_0 = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{eF}, \qquad 6.4.66$$

F fiind energia Fermi. Pentru straturile subțiri metalice coeficientul este influențat de efectul de dimensiune, deci în aproximația electronilor liberi, expresia sa este [139, 29]

$$\alpha = \alpha_0 \left(1 - \frac{3}{8} \frac{1-p}{\gamma} \frac{U}{1+U}\right) \quad (\gamma \gg 1) \qquad 6.4.67$$

$$\alpha = \alpha_0 \left(1 + \frac{\ln \gamma - 1{,}42}{\ln \gamma - 0{,}42} \frac{U}{1+U}\right); \quad (\gamma \ll 1;\ p \simeq 0). \qquad 6.4.68$$

Înlocuind pe α_0 din 6.4.65, relația 6.4.67 se poate pune sub forma

$$\Delta\alpha = \alpha_0 - \alpha = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{8eF}\left(\frac{1-p}{\gamma}\right)U = -9{,}2 \cdot 10^{-3} T \frac{1-p}{F\gamma} U, \quad \mu\text{V/grd}. \qquad 6.4.69$$

Verificarea formulei 6.4.69 s-a făcut pentru Rb, K, Cs [140], aluminiu și cobalt [141], aur [142] etc., reprezentînd curbele $\alpha_0 - \alpha = f(\gamma)$ și găsindu-se o concordanță mulțumitoare cu teoria [9].

O influență importantă asupra coeficientului termoelectric precum și asupra altor coeficienți cinetici, legați de fenomenele de transport, o are așa-numitul *fenomen de antrenare a purtătorilor de către fononi* [17, 143 ÷ 146]. Efectul de *antrenare fononică* are la bază două cauze [17]. a) Datorită gradientului de temperatură în cristal apare o anizotropie a distribuției fononilor, care capătă o mișcare privilegiată în direcția gradientului de temperatură. Întrucît purtătorii interacționează cu fononii rezultă că și împrăștierea purtătorilor (pe fononi) va fi anizotropă și, ca atare, aceștia capătă o viteză de drift suplimentară datorită abaterii sistemului fononic de la echilibru. Efectul are loc ca și cum fononii ar antrena (în urma interacției) purtătorii în direcția gradientului de temperatură, adică spre sudura rece a sistemului. Apare astfel o tensiune termoelectromotoare suplimentară care duce la o creștere apreciabilă a tensiunii termoelectromotoare mai ales la temperaturi joase cînd predomină împrăștierea pe fononii acustici. b) O a doua cauză a efectului de antrenare fononică este determinată de gradul de interacție fonon-purtător și de *timpul de relaxare fononic*. Într-adevăr, în procesul de interacție a purtătorilor cu fononii are loc și o abatere de la starea de echilibru a sistemului fononic, datorită necesității satisfacerii legii de conservare a cvasiimpulsului

$$\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{q}, \qquad 6.4.70$$

$\boldsymbol{k}$ fiind cvasiimpulsul purtătorilor, iar $\boldsymbol{q}$ cel al fononilor. Echilibrul sistemului fononic poate fi menținut numai în cazul în care interacțiile fonon-fonon reușesc să-l restabilească mult mai repede decît îl scot din această stare interacțiile purtător-fonon.

[9] Măsurări asupra coeficientului termoelectric în straturile subțiri ale unor compuși semiconductori, cum sînt ZnTe, CdTe și PbTe, au fost făcute de Spînulescu și col. [44÷46, 58]. În straturile subțiri policristaline de Si și Ge coeficientul termoelectric α a fost măsurat printre alții de Șalimova și col. [41], iar în straturile subțiri amorfe de Ge și Si, de Grigorovici și col. [169, 210, 211], Stuke și col.]212÷214].

Scanned with OKEN Scanner

De obicei în majoritatea lucrărilor se consideră numai contribuția fononilor acustici la efectul de antrenare, datorită vitezei lor ridicate (viteza sunetului în cristale), viteza fononilor optici de lungime de undă mare ($q \to 0$) fiind practic neglijabilă. Plăviţu [16, 17], a arătat însă că deşi fononii optici polari au o viteză mică în comparaţie cu cei acustici, totuşi, ei, fiind polarizaţi, interacţionează puternic cu fononii, dezechilibrînd sistemul fononic şi contribuind astfel puternic la efectul de antrenare datorită în special cauzei b) de mai sus. Acest proces are loc mai ales în semiconductorii polari sau cu procent mare de legătură ionică, la temperaturi mai mari decît *temperatura Debye* (de tranziţie), deci la temperaturi ridicate. Considerînd un singur fel de purtători (electronii), Plăviţu arată că această contribuţie poate fi pusă în evidenţă rezolvînd ecuaţia Boltzmann atît pentru purtători, cît şi pentru fononi (al căror echilibru este de asemenea stricat, datorită puternicei interacţii fonon-purtător):

$$\left.\begin{aligned} &\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{cîmp}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)^{(1)}_{\text{ciocn.}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)^{(2)}_{\text{ciocn.}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)^{(\text{imp})}_{\text{ciocn.}} = 0 \\ &\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)^{(1)}_{\text{cîmp}} + \left(\frac{\partial N^{(s)}}{\partial t}\right)^{(e)}_{\text{ciocn.}} + \left(\frac{\partial N^{(s)}}{\partial t}\right)^{(f)}_{\text{ciocn.}} = 0 \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} &(e) = \text{electroni} \\ &(f) = \text{fononi} \\ &s = 1,2 \end{aligned} \qquad 6.4.71$$

$N^{(1)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{q})$ este funcţia de distribuţie a fononilor acustici, iar $N^{(2)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{q})$ cea a fononilor optici polari, în prezenţa cîmpurilor externe. Termenii de împrăştiere (ciocnire) din prima ecuaţie sînt notaţi cu (1), (2) şi (imp), însemnînd împrăştierea pe fononi acustici, pe fononi optici şi respectiv pe impurităţi. În ecuaţia a doua s-a luat în considerare împrăştierea fononilor pe purtătorii în mişcare (termenul cu (e)) şi interacţia reciprocă a fononilor (termenul cu (f)).

Rezolvînd sistemul de ecuaţii 6.4.71, în aproximaţia timpului de relaxare, Plăviţu [16, 17] a găsit următoarea expresie pentru coeficientul termoelectric total

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_f^{(1)} + \alpha_f^{(2)} \qquad 6.4.72$$

pentru $T \in 50 \div 700°\text{K}$. Termenul α_e dat [17] de expresiile

$$\alpha_e = \frac{k_B}{e}\{3 - \ln[4(\pi B)^{3/2} n]\}, \quad \text{pentru } T \gg \theta \qquad 6.4.73$$

$$\alpha_e = \frac{k_B}{e}\left\{\frac{5}{2} - \ln[4(\pi B)^{3/2} n]\right\}, \quad \text{pentru } T \ll \theta \qquad 6.4.74$$

reprezintă contribuţia purtătorilor, iar termenii:

$$\alpha_f^{(1)} = \frac{32}{9\pi} \cdot \frac{v_0^2}{T\mu_1} \tau_{0f}^{(1)} \quad \varkappa = 0, \text{ pentru } T \ll \theta, \qquad 6.4.75$$

$$\alpha_f^{(2)} = -\frac{32}{3\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\omega_0 R \tau_{0f}^{(2)}}{T\mu_2} \cdot \frac{\Gamma\left(m + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma(m+1)}, \quad \varkappa' = 0, \text{ pentru } T \gg \theta, \qquad 6.4.76$$

reprezintă contribuţiile aduse la coeficientul termoelectric prin fenomenul de antrenare de către fononii acustici şi respectiv fononii optici.

În expresiile 6.4.73 ÷ 6.4.76, s-au folosit notaţiile din lucrarea [17] : $\omega^{(1)} = v_0 q$ frecvenţa fononilor acustici, $\omega^{(2)} = \omega_0 + Rq^n$ frecvenţa fononilor optici, $\tau_f^{(1)} = \tau_{0f}^{(1)} q^{-\varkappa}$ timpul de relaxare al interacţiei purtători-fononi acustici, $\tau_f^{(2)} = \tau_{0f}^{(2)} q^{-\varkappa'}$ timpul de relaxare pentru interacţia fononilor optici cu purtătorii, $\Gamma(x)$ = funcţia

Scanned with OKEN Scanner

gamma a lui Euler, $\beta = \frac{\hbar^2}{2mk_BT}$ · $\varkappa$ și $\varkappa'$ sînt întregi, pozitivi, care pot lua diverse valori dependente de simetria cristalului considerat. Constanta R este un scalar negativ dependent de proprietățile elastice ale cristalului și de raportul maselor particulelor constituente [17].

Formula 6.4.72 indică faptul că contribuțiile purtătorilor și efectului de antrenare fononic sînt aditive. Ținînd seama că mărimea R este negativă, rezultă că în timp ce contribuția efectului de antrenare fononic acustic (EFAA) la tensiunea termoelectromotoare adică $\alpha_f^{(1)}$ se adaugă totdeauna la contribuția α_e a purtătorilor, contribuția $\alpha_f^{(2)}$ dată de fononii optici se scade totdeauna din contribuția purtătorilor. Din 6.4.75 și 6.4.76 se vede că $\alpha_f^{(1)}$ și $\alpha_f^{(2)}$ sînt invers proporționale cu mobilitățile μ_1 și μ_2 corespunzătoare împrăștierii purtătorilor pe fononii acustici și respectiv pe fononii optici polari. Cum $\mu_2 < \mu_1$ pentru $T \gg \theta$, rezultă că la temperaturi înalte contribuția efectului de antrenare a fononilor optici (EFOA) poate fi mai mare decît EFAA [16, 17]. Acest fapt permite separarea contribuției EFOA de cea a purtătorilor la temperaturi $T \gg \theta$ pentru care EFAA, adică $\alpha_f^{(1)}$, este neglijabilă. Într-adevăr, reprezentînd grafic dependența cu temperatura a lui α_e și $\alpha_{experimental}$, și introducînd unele condiții simplificatoare, Plăviț obține graficele din figura 6.40. Curba α reprezintă suma dată de 6.4.72, adică $\alpha = \alpha_e + \alpha_f^{(1)} - \alpha_f^{(2)}$ (deoarece $\alpha_f^{(1)}$ este negativ). Se observă că curba $\alpha = f(T)$ (care se poate determina experimental) are un minim (reprezentat punctat) în vecinătatea temperaturii de aprox. 350°K. Peste această temperatură se manifestă puternic efectul de antrenare datorit fononilor optici, ceea ce conduce la o valoare mai mică a lui α_{total} în vecinătatea temperaturii de 400°C, după care $\alpha_f^{(2)}$ începe să scadă (peste 600°K) ducînd la o creștere ușoară a lui α_{total} (fig. 6.40).

Date experimentale care confirmă manifestarea EFOA pentru $T \gg \theta$ se găsesc în lucrarea [147] referitoare la tensiunea termoelectromotoare a ZnO (fig. 6.41). După cum reiese din figura 6.41, curba coeficientului total $\alpha(T)$ are un minim în vecinătatea temperaturii de 300°K, după care crește ușor datorită scăderii EFOA. În principiu, se poate ca în vecinătatea temperaturii Debye, $\alpha_f^{(2)}$ să aibă valori mai mari chiar decît α_e și atunci semnul coeficientului termoelectric total nu mai constituie o indicație asupra naturii purtătorilor. Rezultate similare cu [147] au fost obținute pentru straturile subțiri de PbTe de Spînulescu și Badralexe (fig. 6.42) [148]. După cum se observă din figura 6.42, rezultatele măsurătorilor $\alpha_{total} = f(T)$ pentru aceste straturi prezintă neîndoios un minim în vecinătatea temperaturii de 350°K (peste temperatura θ caracteristică a PbTe), ceea ce indică o valoare ridicată a lui $\alpha_f^{(2)}$. Apoi α crește ușor datorită scăderii lui $\alpha_f^{(2)}$ cu temperatura, așa cum s-a arătat în [17] (fig. 6.43). În figura 6.42 sînt reprezentate curbele pentru patru probe, în care abaterea de la stoechiometrie, în sensul îmbogățirii cu telur, creștea de la proba 1 la proba 4, ultima probă fiind pronunțat de tip p (conținînd un surplus mare de telur). Scăderea pantei curbelor în regiunea $T > 370$°K indică modificări apreciabile atît ale curbei $\alpha_e(T)$ cît mai ales ale curbei $\alpha_f^{(2)}(T)$.

Plăviț [14 ÷ 17] a calculat contribuția efectului de antrenare a fononilor optici și la alți coeficienți cinetici, în special la coeficienții termomagnetici și la electroconductibilitate. Din categoria fenomenelor termomagnetice fac parte efectele Nernst-Ettinghausen, Righi-Leduc și Madgi-Righi-Leduc. *Efectul Righi-Leduc* constă în apariția unui gradient de temperatură (suplimentar) transversal într-un conductor (semiconductor) cu gradient longitudinal de temperatură, plasat în cîmp magnetic (analogul termic al efectului Hall). *Efectul Madgi-Righi-Leduc* constă în variația conductibilității termice de-a lungul gradientului termic din conductorul (semiconductorul) plasat în cîmp magnetic; variația conductibilității termice $\varkappa$ constă în

Scanned with OKEN Scanner

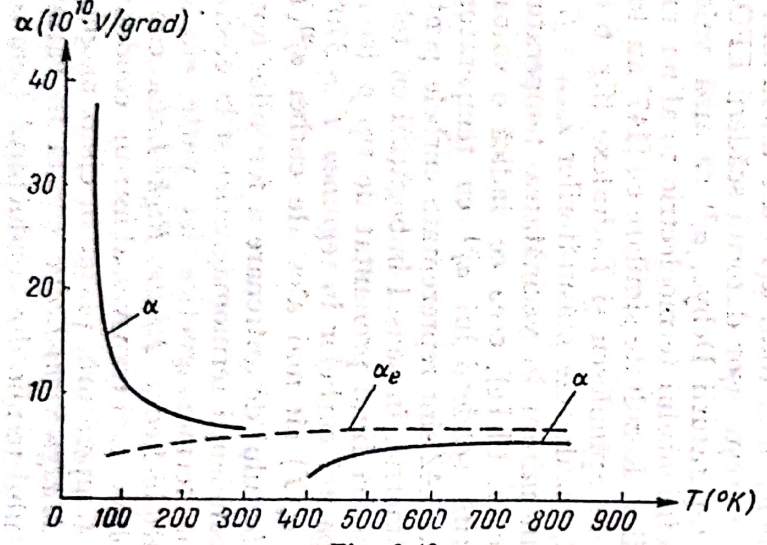


Fig. 6.40

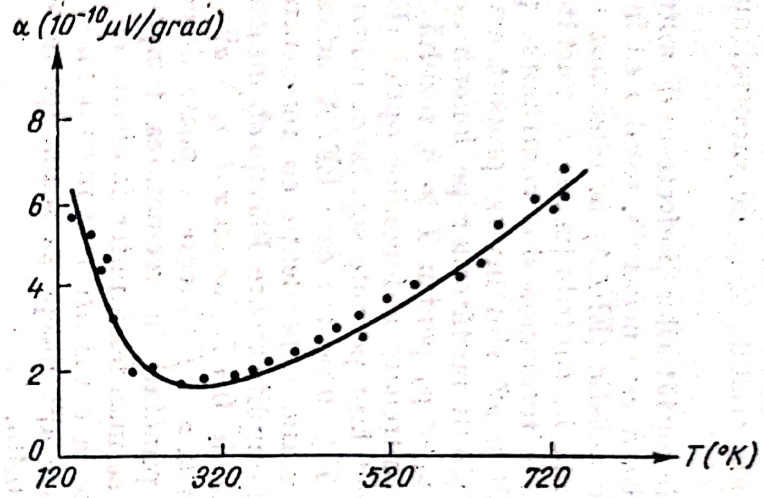


Fig. 6.41

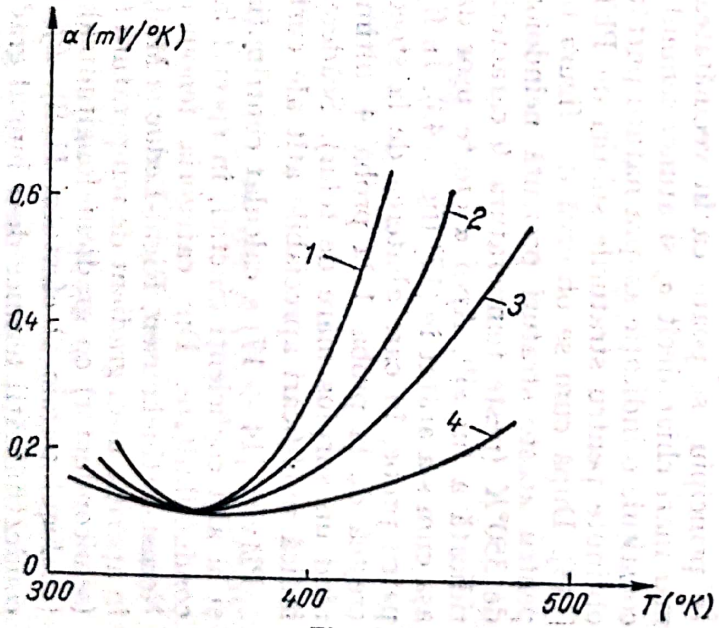


Fig. 6.42

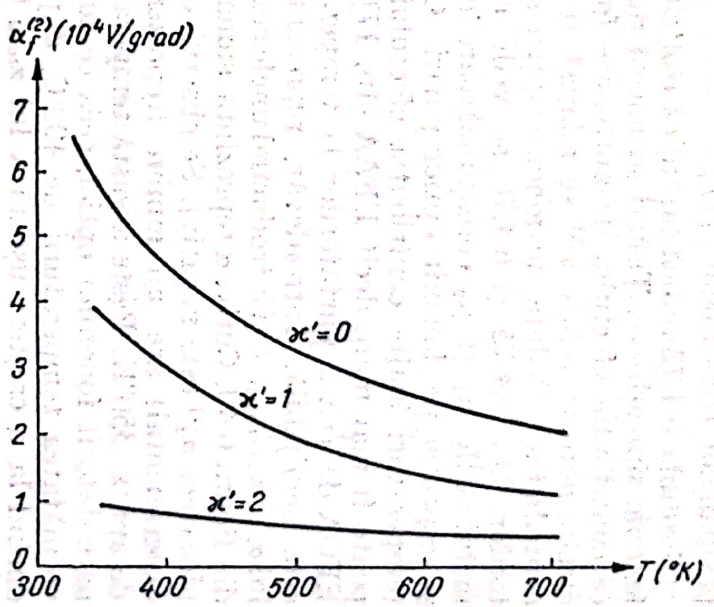


Fig. 6.43

apariția unui gradient de temperatură suplimentar pe direcția longitudinală. *Efectul Nernst-Ettinghausen* constă în apariția unui cîmp electric perpendicular pe gradientul de temperatură (efect transversal), sau pe aceeași direcție cu gradientul de temperatură (efect longitudinal); în acest ultim caz, tensiunea termoelectromotoare crește ca urmare a apariției unui cîmp electric suplimentar longitudinal, cînd sistemul este plasat în cîmp magnetic.

Calculele efectuate de Plăviţu [17] au arătat că în cazul în care purtătorii sînt antrenaţi de fononii optici polarizaţi, coeficientul fononic Nernst-Ettinghausen $Q_f^{(2)}$ trebuie să varieze liniar cu coeficientul termoelectric fononic $\alpha_f^{(2)}$. Într-adevăr, S. Kubalkova a constatat experimental o asemenea dependenţă la CdTe, măsurătorile fiind făcute la temperatura camerei [149].

Măsurări ale coeficientului termomagnetic Nernst-Ettinghausen au fost efectuate şi pentru straturi subţiri de PbTe şi de ZnTe, găsindu-se o dependenţă liniară a lui $Q_f = f(\alpha_f^{(2)})$ în acord cu teoria lui Plăviţu [148, 150]. În literatură lipsesc însă aproape cu desăvîrşire alte măsurători asupra efectelor termomagnetice în straturi subţiri, cu excepţia unor determinări pentru straturile epitaxiale.

Deşi se consideră că existenţa spectrelor de fononi este proprie monocristalelor, rezultatele de mai sus (pentru PbTe) pledează pentru extinderea ideii de fononi şi în straturile subţiri şi, ca atare, şi pentru prezenţa efectelor caracteristice legate de fononi (împrăştierea pe fononi, efecte de antrenare etc.). Aceasta presupune considerarea ecuaţiilor caracteristice fenomenelor de transport (ecuaţia Boltzmann) şi la straturi subţiri, deşi nu se poate presupune existenţa zonelor de energie decît în interiorul cristalitelor. După cum se ştie, nu există monocristale perfecte, fără defecte sau chiar cu un număr neglijabil de defecte; stratul subţire poate fi considerat un asemenea sistem „monocristalin" în care numărul de defecte este foarte mare (graniţe, dislocaţii în cristalite, vacanţe, feţele stratului etc.), fapt de care se ţine seama în considerarea mecanismelor de împrăştiere şi a timpilor de relaxare corespunzători.

6.5. Straturi subţiri magnetice şi supraconductoare

6.5.1. *Straturi subţiri magnetice*

În paragrafele anterioare au fost analizate o serie de proprietăţi magnetice ale straturilor subţiri datorate efectelor termomagnetice, galvanomagnetice (Hall, magnetostrictiv, Nernst-Ettinghausen etc.). Pe lîngă aceste proprietăţi magnetice generale proprii straturilor metalice, semiconductoare etc., straturile feromagnetice posedă şi alte proprietăţi magnetice remarcabile care prezintă un mare interes ştiinţific şi practic mai ales în tehnica de calcul şi automatizare.

După cum s-a menţionat (vezi cap. 2) metodele de obţinere influenţează mult proprietăţile magnetice ale peliculelor [215 ÷ 223]. Aceste proprietăţi depind şi de grosimea stratului şi diferă uneori mult de cele ale materialului în stare masivă. După cum a arătat Kittel [224], micşorînd grosimea stratului feromagnetic, la o anumită grosime, numită critică, stratul conţine numai un singur domeniu magnetic. Straturile subţiri nu pot fi magnetizate în diferite direcţii după grosime, cum se întîmplă la probele masive (groase). Dacă pentru probele groase graniţele dintre domenii sînt *graniţe de tip Bloch*, pentru straturile subţiri ($\lesssim 1000$ Å) aceste *graniţe* sînt de *tip Neel*, graniţele Bloch fiind nerealizabile din punct de vedere energetic [225, 226]. În probele masive vectorul de magnetizare $\boldsymbol{M}$ poate avea şi direcţii arbitrare; în straturile subţiri însă acest vector se poate orienta practic numai în planul paralel cu suprafaţa stratului.

Scanned with OKEN Scanner

Straturile subțiri feromagnetice au multiple aplicații în tehnica de calcul datorită faptului că posedă două stări stabile de magnetizare. Prin fixarea magnetizării într-un sens sau altul într-un element de memorie magnetică, se poate înregistra informația „0" sau „1". Comutarea dintr-un sens în altul se face prin inversarea sensului cîmpului magnetic care produce magnetizarea (v. și capitolul 10). *Timpul de comutare* pentru straturi subțiri este de ordinul a $10^{-7} \div 5 \cdot 10^{-9}$ s, fiind cu mult mai mic decît cel corespunzător probelor masive. Pe o direcție stratul se magnetizează cu ușurință *(axă de ușoară magnetizare)*, iar pe cealaltă direcție, situată perpendicular pe prima, se magnetizează greu *(axă dură* sau *de grea magnetizare)*. Vectorul de magnetizare tinde cu predilecție să se orienteze paralel cu această axă de ușoară magnetizare. Magnetizarea stratului pînă la saturare după diferite direcții necesită o anumită energie, a cărei valoare este maximă pentru magnetizarea în direcția axei dure și minimă pentru magnetizarea după axa de ușoară magnetizare. Deci straturile subțiri de acest fel sînt caracterizate de o *anizotropie magnetică uniaxială.*

Anizotropia magnetică uniaxială poate fi creată în timpul pregătirii stratului prin aplicarea unui cîmp magnetic extern de $50 \div 500$ Oe paralel cu planul suportului, dar poate să apară și fără a se aplica acest cîmp [227 ÷ 230]. În lipsa unui cîmp exterior, anizotropia uniaxială poate apărea la evaporare pe suport înclinat la polizarea suportului într-o singură direcție, la comprimarea sau tensionarea neuniformă a materialului magnetic *(anizotropie de magnetostricțiune)*, poate depinde de geometria probei *(anizotropie de formă)*, precum și de starea și tipul rețelei cristaline *(anizotropie cristalină)* [228 ÷ 234]. Această anizotropie magnetică se numește *anizotropie indusă.*

Indiferent de modul de obținere a anizotropiei induse ea se caracterizează prin energia W_a necesară devierii vectorului de magnetizare în planul stratului cu unghiul θ față de axa de ușoară magnetizare,

$$W_a = K \sin^2\theta, \qquad 6.5.1$$

k fiind *constanta de anizotropie.* Efectul anizotropiei este astfel echivalent cu prezența unui cîmp magnetic extern H_a (numit cîmp de anizotropie) care menține vectorul de magnetizare $\boldsymbol{M}$ în starea stabilă de echilibru.

Structura magnetică a feromagneticelor este condiționată de interacțiile de schimb de natură electrostatică. Sub acțiunea forțelor de schimb spinii se orientează paralel între ei, ceea ce corespunde minimului energiei sistemului. Heisenberg, considerînd cristalele feromagnetice ca o moleculă uriașă cu legătură covalentă, a introdus *energia totală de interacție*

$$W_{\text{int}} = -2J \sum_{i,j=1}^{N} \boldsymbol{S}_i \boldsymbol{S}_j \qquad 6.5.2$$

dată de suma energiilor de interacție dintre perechile de spini $\boldsymbol{S}_i$ și $\boldsymbol{S}_j$, cu $i \neq j$ și $i - j = 1$. Factorul J poartă numele de *energie de schimb* [234, 235]. Dezvoltarea teoriilor lui Klein și Smith [236], Glass și Klein [237], Heisenberg, Valenta [234, 235] etc. asupra magnetizării spontane a straturilor magnetice a fost făcută de Corciovei [239 ÷ 241], folosind rezultatele lui Valenta (235) și metoda mai veche a lui Kirkwood [238]. Corciovei a aplicat rezultatele sale la calculul magnetizării spontane a straturilor de Ni și Co în funcție de grosime și, în plus, a studiat influența anizotropiei magnetice asupra dependenței temperaturii Curie de grosime; el a găsit că influența anizotropiei poate fi importantă dacă energia de anizotropie este comparabilă cu energia interacției de schimb [240].

Scanned with OKEN Scanner

Pentru aplicațiile practice este foarte important timpul de schimbare a magnetizării, adică *timpul de remagnetizare* (timp de comutare). Prin remagnetizare se înțelege fenomenul prin care magnetizarea probei, fiind inițial orientată într-o direcție și sens date, își schimbă sensul devenind antiparalelă față de starea inițială [228]. Remagnetizarea în peliculele magnetice are loc prin rotația coerentă a magnetizării, proces care are o durată de ordinul nanosecundelor, prin deplasarea granițelor de domeniu (un proces lent ca în cazul feritelor) și prin rotație incoerentă.

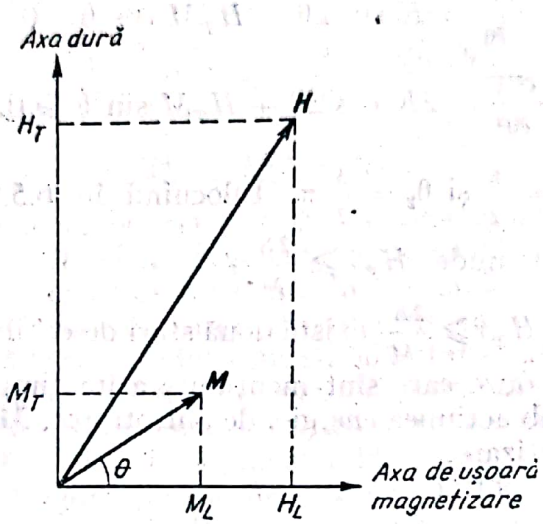


Fig. 6.44

Pentru straturile magnetice monodomenice teoria proceselor de remagnetizare (prin aplicarea unui cîmp extern) a fost dată de Stoner și Wohlfarth [242]. Unele considerente asupra acestei teorii vor fi expuse în cele ce urmează.

Se consideră că vectorul de magnetizare $\boldsymbol{M}$ al stratului formează unghiul θ cu axa ușoară, iar cîmpul aplicat $\boldsymbol{H}$ are proiecțiile H_L și H_T pe axa ușoară și respectiv pe axa dură (fig. 6.44). În acest caz energia totală a sistemului se compune din energia anizotropiei induse (v. 6.5.1) $W_a = K \sin^2 \theta$ și energia de interacție W_i cu cîmpul extern,

$$W = W_a + W_i. \tag{6.5.3}$$

Energia magnetostatică W de interacție dintre M și cîmpul extern este

$$W_i = -\boldsymbol{M} \times \boldsymbol{H} = -H_L M \cos \theta - M H_T \sin \theta. \tag{6.5.4}$$

Atunci energia totală a sistemului va fi

$$W = K \sin^2 \theta - H_L M \cos \theta - H_T M \sin \theta. \tag{6.5.5}$$

Vectorul de magnetizare a stratului se va afla în echilibru cînd momentul de rotație care acționează asupra lui $\boldsymbol{M}$, devine nul. În acest caz energia sistemului trebuie să fie minimă. Din condițiile de minim, impuse relației 6.5.5, se poate găsi dependența $\boldsymbol{M} = f(\boldsymbol{H})$. Se deosebesc două cazuri extreme: a) $\boldsymbol{H}$ este aplicat după axa ușoară; b) $\boldsymbol{H}$ este aplicat după axa dură (de magnetizare).

a) Cînd H este aplicat după axa ușoară (după ox, fig. 6.44), $H_T = 0$ și la echilibru pentru M (condițiile de minim al lui W) se obține:

$$\frac{\partial W}{\partial \theta} = K \sin 2\theta + H_L M \sin \theta = 0, \tag{6.5.6}$$

$$\frac{\partial^2 W}{\partial \theta^2} = 2K \cos 2\theta + H_L M \cos \theta > 0. \tag{6.5.7}$$

Scanned with OKEN Scanner

Din 6.5.6 rezultă $\theta_1 = 0$ și $\theta_2 = \pi$. Pentru $\theta = 0$, $\frac{\partial^2 W}{\partial \theta^2} \geqslant 0$. Pentru $\theta = \pi$, $\frac{\partial^2 W}{\partial \theta^2} = 2K - H_L M \geqslant 0$, de unde $|H_L| \leqslant \frac{2K}{M}$. Astfel pentru $|H_L| \leqslant \frac{2K}{M}$ se obțin două stări stabile.

b) Cînd H este aplicat după axa oy (axa dură), se obține:

$$\frac{\partial W}{\partial \theta} = K \sin 2\theta - H_T M \cos \theta = 0, \qquad 6.5.8$$

$$\frac{\partial^2 W}{\partial \theta^2} = 2K \cos 2\theta + H_T M \sin \theta \geqslant 0. \qquad 6.5.9$$

Din 6.5.8 rezultă $\theta_1 = \frac{\pi}{2}$ și $\theta_2 = \frac{3}{2}\pi$. Înlocuind în 6.5.9 se găsește că $\frac{\partial^2 W}{\partial \theta^2} = -2K \pm HM \geqslant 0$, de unde $|H_T| \geqslant \frac{2K}{M}$.

Deci pentru valorile $|H_T| \geqslant \frac{2K}{M}$ există două stări de echilibru instabil ale vectorului $\boldsymbol{M}$ pe direcția axei dure care sînt menținute atîta timp cît acționează cîmpul; dacă $H_T = 0$ atunci, sub acțiunea energiei de anizotropie, $\boldsymbol{M}$ se rotește după direcția axei de ușoară magnetizare.

Din ecuația 6.5.8 se obține

$$H_T = H_K \sin \theta, \text{ cu } H_K = \frac{2K}{M}. \qquad 6.5.10$$

Valoarea absolută a lui $\boldsymbol{M}$ nu depinde de unghiul θ; magnetizarea după direcția axei dure este $M_T = M \sin \theta$. Înlocuind pe $\sin \theta$, rezultat din expresia 6.5.10, se obține

$$M_T = M \frac{H_T}{H_K} \quad \text{(cu condiția ca } |H_T| \leqslant H_K). \qquad 6.5.11$$

Din 6.5.11 rezultă că dependența $M_T = f(H_T)$ în direcția axei dure reprezintă o dreaptă care trece prin origine pentru diferite valori $|H_T| \leqslant H_K$ (fig. 6.45, a). Cîmpul H_K, numit *cîmp de anizotropie*, reprezintă aici cîmpul minim care trebuie

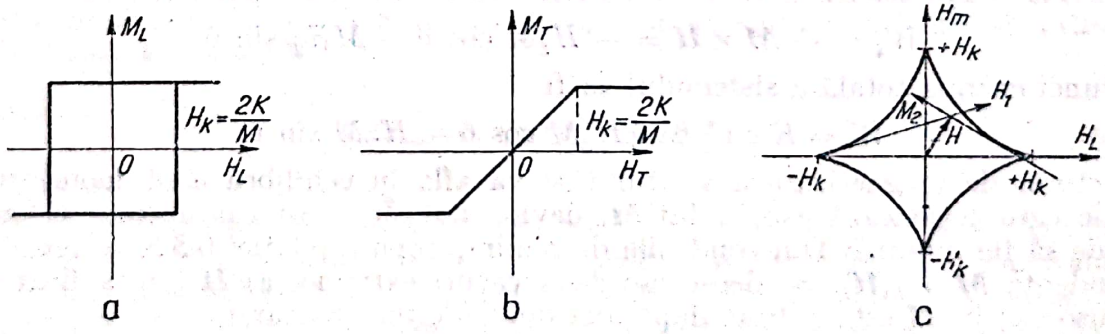


Fig. 6.45

aplicat după direcția axei dure pentru a compensa acțiunea anizotropiei (fig. 6.45, a). Analog se poate găsi dependența $M_L = f(H_L)$ în direcția axei de ușoară magnetizare (folosind relațiile 6.5.6; 6.5.7), rezultînd o buclă dreptunghiulară (fig. 6.45,b). Atîta timp cît cîmpul H_L nu atinge valoarea critică $H_K = \frac{2K}{M}$, vectorul de magnetizare

rămîne în starea inițială, ceea ce corespunde minimului de energie; cum H_L devine mai mare decît H_K, vectorul $\boldsymbol{M}$ se rotește cu 180°, în noua poziție de minim pentru energie. Astfel, la valori $H_L = \pm H_K$, vectorul $\boldsymbol{M}$ trece brusc de la $+\boldsymbol{M}$ la $-\boldsymbol{M}$. În figura 6.45,b se poate trece pe ordonată $B \simeq M$ (căci pentru materiale magnetice moi, $B = H + 4\pi M \simeq 4\pi M$). Pentru anumite valori ale lui H_L și H_T derivata a doua se anulează iar energia devine minimă (extrem). Locul geometric al unor asemenea valori ale cîmpului reprezintă o curbă critică (fig. 6.45,c). Astfel, anulînd primele două derivate, în relațiile de mai sus se obține

$$\frac{H_L}{H_K} = \cos^3 \theta, \quad \frac{H_T}{H_K} = \sin^3 \theta, \tag{6.5.12}$$

sau

$$H_L^{3/2} + H_T^{3/2} = H_K^{3/2}. \tag{6.5.13}$$

Ecuația 6.5.13 descrie locul geometric căutat și reprezintă o *astroidă* (fig. 6.45, c) care delimitează pe axele H_L și H_T segmente egale cu H_K. Dacă $\boldsymbol{H}$ se află în interiorul curbei critice (astroidei), există două direcții stabile ale lui $\boldsymbol{M}$ și anume $\boldsymbol{M}_1$ și $\boldsymbol{M}_2$ (fig. 6.45,c). Dacă $\boldsymbol{H}$ taie curba critică, una din stări devine instabilă, ceea ce face ca respectiva stare să se comute într-una stabilă. Tangentele la astroidă reprezintă locul geometric al punctelor corespunzătoare stării de echilibru a lui $\boldsymbol{M}$. Punctele care intersectează astroida și tangenta la ea delimitează stările stabile de cele instabile. Dacă vîrful lui $\boldsymbol{H}$ se află în afara astroidei, atunci se poate duce numai o tangentă, iar $\boldsymbol{M}$ are o singură poziție de echilibru.

Din figura 6.46, a se vede că dacă $\boldsymbol{H}$ formează un unghi α cu axa ușoară, atunci $\boldsymbol{M}$ se va orienta sub un unghi oarecare $\beta < \alpha$, datorită tendinței sale de a se apropia

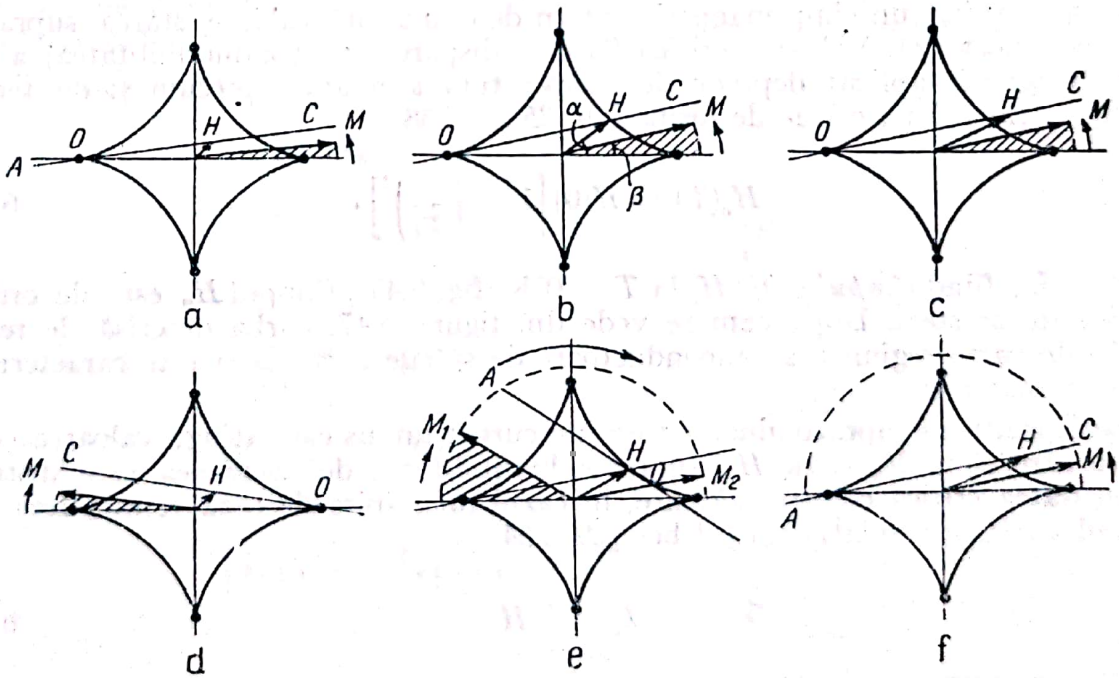


Fig. 6.46

de poziția axei de ușoară magnetizare. Vectorul $\boldsymbol{M}$ se orientează totdeauna paralel cu tangenta la astroidă dusă prin vîrful lui $\boldsymbol{H}$ (fig. 6.46,a ÷ f). În figura 6.46,a,b,c intensitatea cîmpului $\boldsymbol{H}$ crește încet, componenta H_L avînd direcția magnetizării inițiale. Dacă pelicula a fost inițial magnetizată invers, atunci caracterul de variație

Scanned with OKEN Scanner

a lui $\boldsymbol{M}$ în funcție de $\boldsymbol{H}$ va fi ca în figura 6.46,d,e,f; cînd vîrful lui $\boldsymbol{H}$ (care crește) atinge astroida are loc o schimbare bruscă a orientării lui $\boldsymbol{M}$ (fig. 6.46,e) și $\boldsymbol{M}$ se orientează după un unghi β minim (de-a lungul axei ușoare, adică se produce comutarea) [10].

6.5.2. *Straturi subțiri supraconductoare*

Deși în linii generale fenomenele supraconductoare în peliculele subțiri (criogenice) sînt aceleași ca și în materialele supraconductoare masive, proprietățile straturilor supraconductoare depind mult de condițiile de obținere a acestora [250 ÷ 252]. Înainte de analiza acestor particularități, vor fi expuse pe scurt unele noțiuni generale privind proprietățile materialelor supraconductoare [11].

Fenomenul de supraconductibilitate, descoperit de Kammerling-Onnes la mercur pur în 1911, constă în creșterea bruscă a conductibilității electrice a conductorilor (semiconductorilor) la temperaturi apropiate de zero absolut (—273,16°C). Acest fenomen a fost pus în evidență la peste 20 de metale pure, precum și la unele aliaje metalice și compuși semiconductori. Temperatura T_c la care are loc trecerea în stare supraconductoare se numește *temperatura critică* și este specifică fiecărui material. Pentru semiconductori, T_c este foarte joasă ($\sim 0{,}01 \div 0{,}05$°K), pentru metale variază între 11,2°K la technețiu și 0,14°K la iridiu, iar pentru aliaje și compuși poate fi mai ridicată, atingînd 15 ÷ 20°K. Rezistența electrică a materialului supraconductor este de ordinul a $10^{-23}\ \Omega \cdot$ cm, adică este practic nulă. Din această cauză un curent electric într-un circuit supraconductor (inel) se poate menține zile, luni și chiar ani.

Dacă se aplică un cîmp magnetic extern de o anumită valoare, starea supraconductoare încetează. Valoarea critică (la care dispare supraconductibilitatea) a cîmpului magnetic aplicat depinde de temperatura ambiantă, precum și de temperatura critică, după o lege de forma [29, 253 ÷ 258]

$$H_c(T) \approx H(0)\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right], \qquad 6.5.14$$

$H(0) = H_0$ fiind *cîmpul critic* H_c la $T = 0$°K (fig. 6.47). Cîmpul H_0 este de ordinul sutelor de oerstezi. După cum se vede din figura 6.47, curba descrisă de relația 6.5.15 desparte regiunea supraconductoare de stările normale și este caracteristică fiecărui material.

Dacă printr-un supraconductor trece un curent intens care atinge valoarea corespunzătoare cîmpului critic H_c, supraconductibilitatea de asemenea este distrusă. Intensitatea critică corespunzătoare, în cazul unei spire de rază r, este legată de cîmpul critic prin relația lui Silsbee [29, 254].

$$I_c = \frac{r}{2} H_c. \qquad 6.5.15$$

---

[10] Amănunte asupra fenomenului de remagnetizare a straturilor, precum și asupra altor proprietăți ale peliculelor feromagnetice cum sînt magnetizarea de saturație, anizotropia magnetică, rezonanța feromagnetică în straturi, straturi subțiri feromagnetice cuplate etc., sînt date în excelenta monografie a lui I. Bursuc și Maria Suciu [228], precum și în alte lucrări de sinteză [29, 227]. Unele măsurări mai recente asupra proprietăților straturilor feromagnetice (efect Hall, rezistență Hall, efecte magnetoelastice, caracteristici de tip histeresis etc.) sînt tratate în lucrările [243—248].

[11] Detalii suplimentare pot fi găsite în articolele și monografiile de specialitate [253—258].

Scanned with OKEN Scanner

Din acest punct de vedere supraconductorii se împart în supraconductori care respectă *regula lui Silsbee* sau de tipul I și supraconductori care nu respectă această regulă (în general aliajele) sau de tipul II. Un supraconductor este totodată și un diamagnetic perfect, adică respinge fluxul magnetic. Expulzarea liniilor de cîmp din

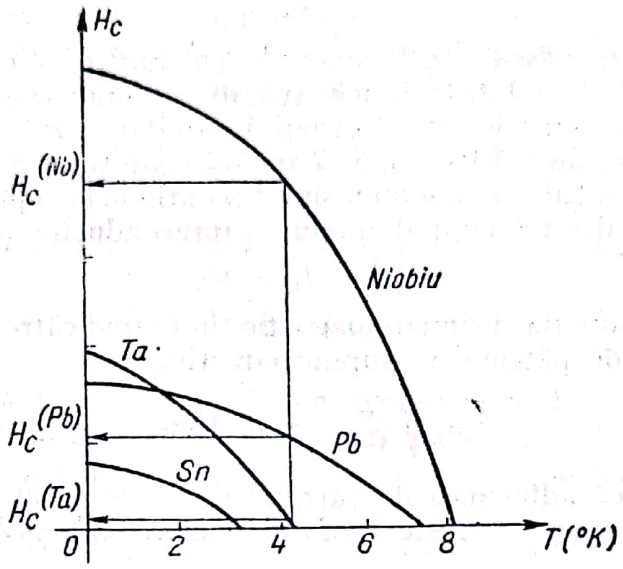


Fig. 6.47

interiorul supraconductorului (fig. 6.48) poartă numele de *efect Meissner* după numele celui care l-a descoperit prin anul 1933. Evident H trebuie să fie mai mic decît H_c. Liniile inducției magnetice neexistînd prin supraconductor, rezultă că în acesta $\boldsymbol{B} = 0$ și ca atare din relația $\boldsymbol{B} = \boldsymbol{H} + 4\pi\boldsymbol{M}$ rezultă $\boldsymbol{M} = -\frac{\boldsymbol{H}}{4\pi}$, adică momentul

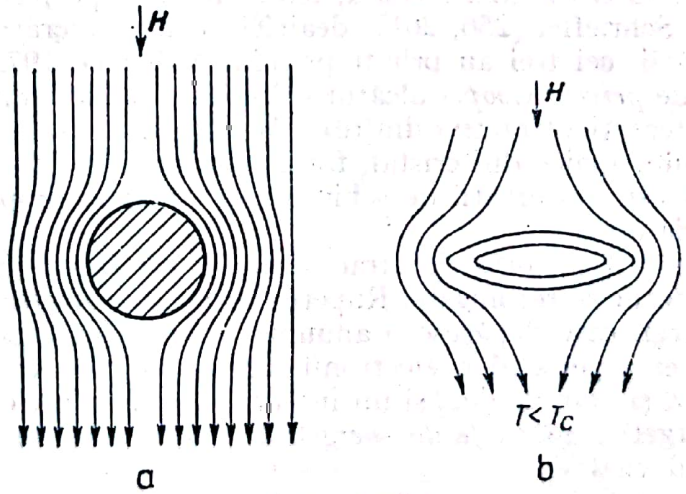


Fig. 6.48

magnetic total $\boldsymbol{M}$ este orientat în sens invers cîmpului $\boldsymbol{H}$, ceea ce conferă supraconductorului caracterul de diamagnet perfect.

Majoritatea fenomenelor supraconductoare macroscopice pot fi descrise de ecuațiile fraților F. și H. London [259]

$$\lambda^2 \nabla^2 \boldsymbol{H} = \boldsymbol{H} \qquad 6.5.16$$

Scanned with OKEN Scanner

și

$$\lambda^2 \nabla^2 \boldsymbol{j} = \boldsymbol{j}, \qquad 6.5.17$$

în care

$$\lambda^2 = \frac{mc^2}{4\pi N e^2} \qquad 6.5.18$$

este o constantă care măsoară adîncimea de pătrundere a cîmpului magnetic în materialul considerat. În relațiile de mai sus, m și e sînt masa și respectiv sarcina electronului, N este numărul de electroni în unitatea de volum, iar $\boldsymbol{j}$ curentul supraconductor. Relațiile 6.5.16 ÷ 6.5.17 includ condiția $\rho \simeq 0$ precum și efectul Meissner. Soluțiile ecuațiilor London nu sînt discontinue la suprafața probei. Soluția ecuației 6.5.16 care descrie cîmpul într-un supraconductor, este de forma [259]

$$H(x) = H_0 \, e^{-x/\lambda}. \qquad 6.5.19$$

Aceasta arată că inducția și cîmpul magnetic tind rapid către zero după o grosime egală cu adîncimea de pătrundere supraconductivă

$$\lambda = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi N e^2}} \approx 10^{-5} \text{ cm}. \qquad 6.5.20$$

Datorită faptului că adîncimea de pătrundere λ este limitată, pentru straturile subțiri supraconductoare H_c crește conform relației [258 ÷ 260]

$$H_{c_{str}}(T) = \frac{H_{c_0}(T)}{\sqrt{1 - \left(\frac{2\lambda}{t}\right) \operatorname{tg} \frac{t}{2\lambda}}} \approx H_{c_0}(T) \sqrt{2} \frac{\lambda}{2}, \qquad 6.5.21$$

H_{c_0} fiind cîmpul critic pentru supraconductorul masiv, iar t grosimea stratului supraconductor. Teoria lui London a fost completată și modificată de Pippard, Ghinzburg și Landau, Abrikosov și alții [29]. O riguroasă tratare a supraconductibilității este dată într-o teorie mai recentă, teoria BCS, după numele creatorilor ei: Barden, Cooper și Schrieffer [256, 261]; dealtfel, pentru lucrările lor în domeniul supraconductibilității, cei trei au primit premiul Nobel pe 1973. Teoria BCS are la bază conceptul de *perechi Cooper* alcătuite din cîte doi electroni supraconductori, asociați în urma interacției atractive dintre ei. Această interacție poate apărea în urma fluctuațiilor sarcinilor ionice din cristal, fiind condiționată de schimbul de fononi dintre electroni. Acestei interacții de schimb i se datoresc proprietățile supraconductoare ale materialului [12].

Sub temperatura critică forța de atracție dintre electronii supraconductori din perechi, depășește forța de respingere. Ruperea perechilor de electroni supraconductori are loc la energii care depășesc o anumită valoare, corespunzătoare pragului critic. După desfacerea perechilor, electronii supraconductori trec în stare normală (electroni liberi), ca și cum ar depăși un interval specific de energii interzise ΔE_c. Acest interval energetic, numit *fantă energetică*, poate fi pus în evidență prin măsurări optice, fiind egal cu

$$\Delta E_c \approx 4 k_B T_c. \qquad 6.5.22$$

În straturile subțiri cîmpul magnetic nu este eliminat complet din probă, de aceea intensitatea cîmpului critic H_c trebuie să fie cu atît mai mare cu cît raportul $\frac{t}{\lambda}$ este mai mare și cu cît este mai scurt drumul liber al purtătorilor.

[12] La rezultate teoretice similare celor din teoria BCS a ajuns și Bogoliubov.

Scanned with OKEN Scanner

Din acest punct de vedere straturile subțiri pot fi supraconductori de genul I la care tranziția are loc prin salt (adică numărul de electroni supraconductori și fanta energetică (ΔW_c) scade brusc la zero) și supraconductori de genul II la care această tranziție nu are loc brusc. Primul caz este caracteristic straturilor groase pentru care $t \gg \lambda$, pe cînd cazul al doilea se întîlnește la straturile subțiri (pentru care $t < \sqrt{5}\lambda$), sau la straturile cu cristalite mici [29].

Pentru straturile subțiri cu $t \gg \lambda$, teoria lui Ghinzburg și Landau dă următoarea expresie pentru $H_{c_{str}}$ [29, 262 ÷ 265]

$$H_{c_{str}}(T) = H_{c_0}(T)\left[1 + \frac{\lambda(T)}{t}\right]; \quad (t \gg \lambda). \qquad 6.5.23$$

În cazul straturilor foarte subțiri ($t < \sqrt{5}\lambda$) expresia lui $H_{c_{str}}$ are forma

$$H_{c_{str}}(T) \simeq \sqrt{24}\, H_{c_0}(T)\frac{\lambda(T)}{t}, \qquad 6.5.24$$

care coincide, pînă la un factor ($\sqrt{12}$), cu expresia 6.5.21 din teoria lui London.

Teoria poate fi verificată urmărind dependența lui $H_{c_{st}}$ de temperatură și de grosimea probelor, conform relațiilor 6.5.23 și 6.5.24. Asemenea măsurări precum și de altă natură au fost făcute pentru straturile subțiri de In [264, 265], Hg [266], Sn [267 ÷ 269], Pb [267, 268], Pl [270] etc. În figura 6.49 este redată dependența de grosimea probelor a cîmpului critic $H_{c_{str}}$ pentru $\frac{T}{T_c} = 0{,}99$ la straturi subțiri de staniu depuse pe sticlă [270 — 272]. Straturile supraconductoare de genul II au fost studiate de Abrikosov [273, 274] și alți cercetători [275, 276].

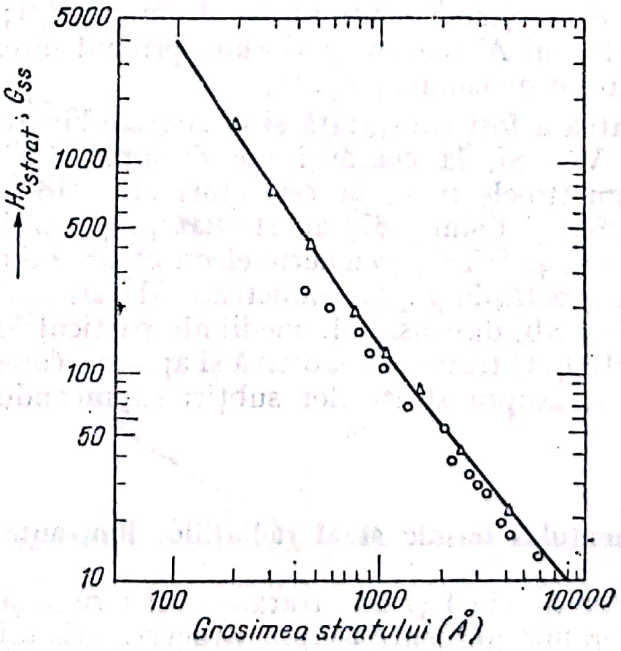


Fig. 6.49

După cum au arătat numeroase cercetări experimentale, temperatura critică T_c a straturilor supraconductoare depinde de mulți factori, straturile comportîndu-se ca supraconductori fie de genul I, fie de genul II, în funcție de lungimea „efectivă" a drumului liber mediu al electronilor. Acest ultim parametru depinde de grosimea

Scanned with OKEN Scanner

stratului, de impuritățile și defectele acestuia, precum și de mărimea cristalitelor 277 ÷ 282. După cum au arătat Toxen și alți cercetători [278, 283] temperatura de tranziție crește cu micșorarea grosimii (fig. 6.50). Dc asemenea T_c mai crește și cu micșorarea dimensiunilor grăunților cristalini în strat [279]. Pe de altă parte se știe că dimensiunile foarte mici ale cristalitelor duc la deformarea rețelei și la

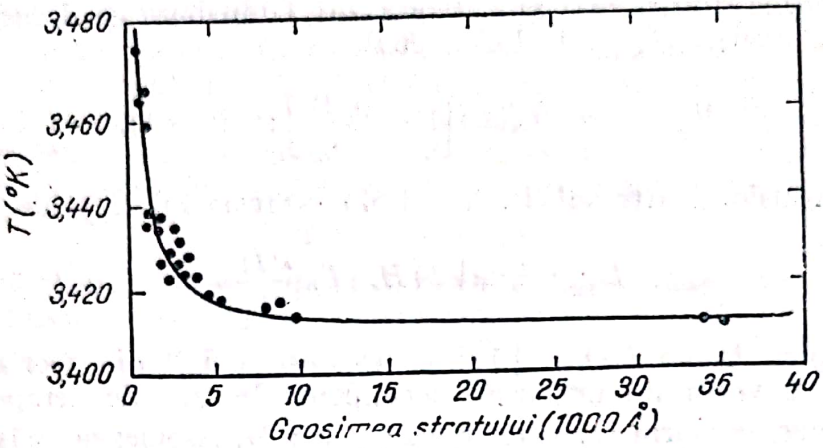


Fig. 6.50

apariția unor mari tensiuni (mecanice) interne. Ar trebui atunci ca defectele, tensiunile mecanice, dislocațiile etc. să influențeze pe T_c, fapt constatat experimental chiar și pentru probele masive. La staniu s-a găsit că tensiunile la întindere fac ca T_c să crească, pe cînd cele de compresie îl fac să scadă [281]. Influența impurităților depinde de natura stratului și a impurităților și, în general, are ca rezultat micșorarea lui T_c odată cu creșterea conținutului de impurități; acest fapt poate fi explicat pe baza teoriei lui Abrikosov și Gorkov privind interacția dintre atomii de impuritate și electronii de conducție [284].

Supraconductibilitatea a fost constatată și la sisteme binare cum sînt Ni — Ti, Nb — Sn, Nb — Zr, V — Si, la compuși (de exemplu V_3Ge [285]), la straturi semiconductoare, seignetto-electrice, la cermeturi etc. [180, 285 ÷ 294]. Astfel, de exemplu, Appel [286] și Cohn [287] au studiat proprietățile supraconductoare ale GeTe (semiconductor) și $SrTiO_3$ (seignetto-electric) iar mai recent (1973) Deveny și col., au studiat proprietățile supraconductoare ale straturilor cermet de tipul Nb/Al_2O_3 cu peste 85% Nb, dimensiunile medii ale particulelor constituente fiind de aproximativ 32 Å [180]. O tratare exhaustivă și aproape completă (cu bibliografie pînă în 1968 inclusiv), asupra straturilor subțiri supraconductoare este dată în lucrarea [29].

6.6. Influența tratamentului termic și al radiațiilor ionizante

După cum s-a arătat în §§3.4 și 5.6, tratamentul termic și acțiunea radiațiilor ionizante au o considerabilă influență asupra structurii cristaline a straturilor subțiri [295 ÷ 307]. Evident, modificarea structurii cristaline atrage după sine schimbări ale proprietăților electrofizice ale probelor și în primul rînd ale proprietăților electrice și optice. Experiențe de recristalizare și activare a straturilor duc de exemplu, la îmbunătățirea proprietăților lor fotoelectrice și a celor structurale [295 ÷ 299].

Prin recristalizare de regulă se obține o mai bună structură cristalină, cresc dimensiunile cristalitelor și ca atare scade numărul de granițe; ca urmare, are loc

Scanned with OKEN Scanner

o creştere a mobilităţii purtătorilor, aşa cum s-a constatat în majoritatea experienţelor (v. de exemplu la InSb [307]). Evident, datorită efectului de dimensiune, mobilitatea rămîne oricum mai mică decît în probele masive (semiconductoare), chiar dacă stratul capătă o structură monocristalină.

Valoarea coeficientului termoelectric, electroconductibilitatea, temperatura critică T_c (pentru supraconductori) suferă de asemenea modificări importante în urma tratamentelor termice în vid sau în diferite medii, precum şi în urma iradierii. Astfel, prin tratarea termică în aer a straturilor de CdS acestea devin fotosensibile (probabil în urma pătrunderii atomilor de oxigen, care joacă rolul de centre active), iar la straturile de ZnTe tratate în aer, la 400 ÷ 440°C (timp de 10 ÷ 15 min), coeficientul termoelectric creşte apreciabil [45 ÷ 47]. Pentru straturile de PbTe, CdTe şi pentru alţi semiconductori s-a constatat o scădere a rezistivităţii în urma tratamentului termic în vid [44, 58]. Evident, după cum au arătat cercetările efectuate de Spînulescu [44 ÷ 47, 58 ÷ 63] precum şi de alţi cercetători, în urma tratării termice la temperaturi ridicate (500 ÷ 800°C) pot avea loc oxidări, disocieri ale compusului şi alte transformări ireversibile. În unele situaţii, dintr-un compus, în urma disocierii şi evaporării componenţilor mai volatili, pe suport nu mai rămîne decît componentul mai puţin volatil [44 ÷ 47].

În figura 6.51 este arătată dependenţa $\log \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pentru straturile de PbTe. În cazul tratamentului termic, în vid (fig. 6.51, a) se observă scăderea rezistivităţii, curbele 1′, 2 şi 2′ fiind cu mult deplasate în sus, spre conductibilităţi ridicate (aspect de histerezis); în cazul măsurătorilor (tratamentului) termic în aer, rezistivitatea creşte datorită adsorbţiei şi difuziei atomilor de oxigen (din aer) în strat (fig. 6.51, b) [44]. Un aspect de buclă de histerezis a fost observat şi la straturile altor materiale depuse la temperaturi joase şi supuse apoi recristalizării prin tratamente termice, cum este cazul la Au [308], Pb [309], Ag [310] etc.

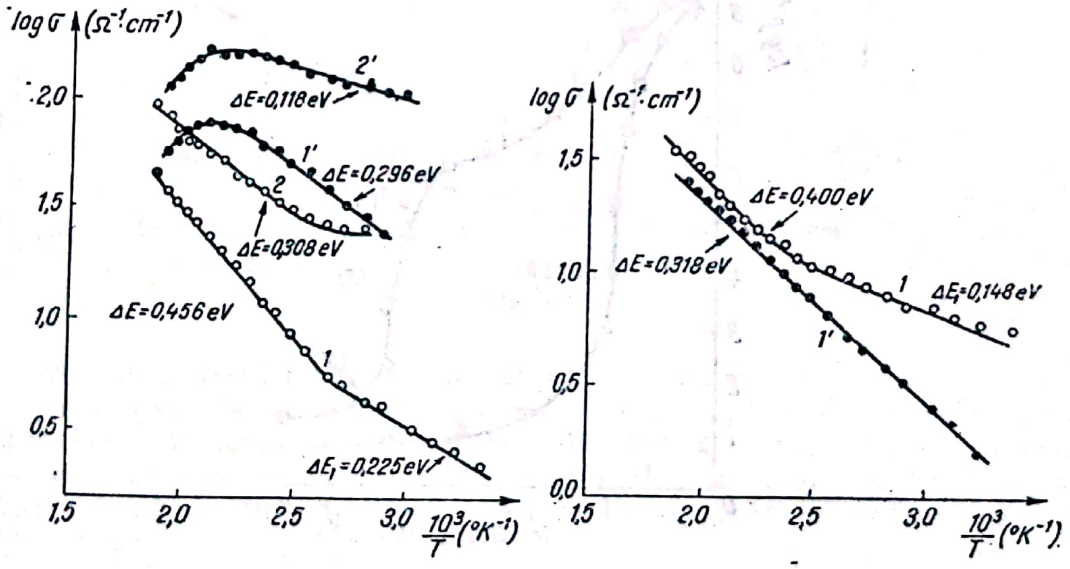


Fig. 6.51

Straturile subţiri depuse la temperaturi joase ($\simeq$ 4,2°K sau $\approx$ 77°K), aduse ulterior la temperatura camerei suferă un tratament termic inevitabil la $T = 293$°K; menţionăm, spre exemplu, cazul straturilor de Pb [309], Sn [311], Ag, Au, Ni [310, 312], Cu, In [313] etc., la care s-a studiat în special variaţia temperaturii critice T_c corespunzătoare trecerii în starea supraconductoare (pentru Pb, Sn, In, Ni).

Scanned with OKEN Scanner

Tratamentul termic al straturilor subțiri este folosit uneori pentru stabilizarea proprietăților (electrice) ale acestora [314]. Fenomenul, cunoscut sub denumirea de îmbătrînire artificială, este larg utilizat pentru stabilizarea proprietăților dispozitivelor pe straturi subțiri, cum sînt rezistențele, condensatoarele, elemente active etc. (v. cap. 9).

După cum s-a arătat în § 5.6, la iradierea straturilor subțiri cu radiații ionizante, au loc modificări importante ale proprietăților lor electrofizice [300 ÷ 306]. Influența radiațiilor asupra proprietăților electrice ale straturilor a fost mai puțin studiată, studiile făcîndu-se cu predilecție asupra proprietăților structurale, precum și asupra parametrilor dispozitivelor pe corp solid [315, 316].

Modificarea proprietăților electrice (rezistivitatea) straturilor epitaxiale de Si iradiate a fost studiată în lucrarea [302]. Rezultatele iradierii cu electroni, a căror energie a variat între 11 și 100 keV au confirmat pe cele obținute în cazul monocristalelor de Si [317]. Studiul variației rezistenței electrice în urma iradierii peliculelor de Cu, Au, Ag, Ni și Ta cu neutroni de 12 MeV a fost făcut de Marx și col. [318]. Collins și col., studiind efectul bombardamentului ionic asupra straturilor de Al și Ta, a constatat o puternică influență a oxigenului implantat, asupra rezistivității probelor [319]. Aceași autori au studiat efectul bombardamentului cu ioni de argon, constatînd o scădere a rezistenței probelor (structură de tipul Al—SiO—Al) odată cu creșterea dozei de radiații și cu creșterea energiei ionilor folosiți (fig. 6.52).

Spînulescu și Bălțățeanu, studiind acțiunea radiațiilor ionizante asupra straturilor subțiri ale compușilor semiconductori de tipul $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$, $A^{III}B^{V}$ etc., au corelat măsurările făcute asupra structurii cristaline cu cele efectuate asupra

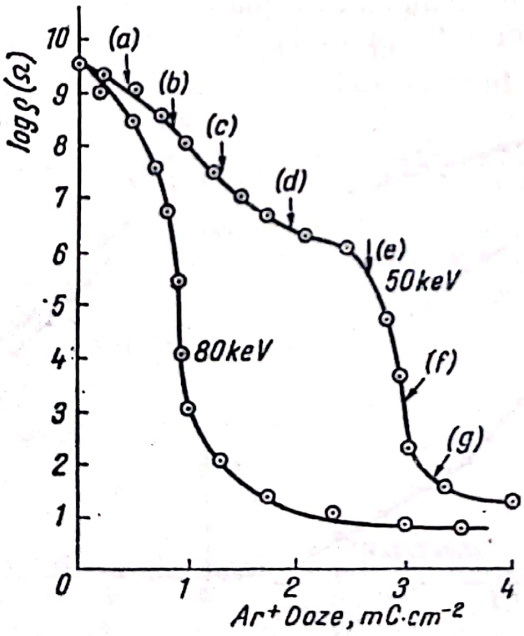


Fig. 6.52

proprietăților electrice și optice [303 ÷ 307]. În figura 6.53 sînt redate, spre exemplificare, curbele care arată variația rezistivității straturilor subțiri de CdS în funcție de doza de radiații cu electroni accelerați la 3 MeV. La aceste curbe se observă de obicei prezența unui mic minim, după care apare un maxim destul de pronunțat la doze de ordinul a $(1 \div 5) \cdot 10^9$ rad. Scăderea apreciabilă

Scanned with OKEN Scanner

a rezistivității electrice după atingerea acestui maxim (v. porțiunile c — d ale curbelor) a fost observată și de alți cercetători, pentru cristalele de CdS iradiate [320, 321].

Analiza diferitelor porțiuni ale curbelor din figura 6.53 permite tragerea unor concluzii plauzibile, în acord cu rezultatele cercetărilor structurale (v. și cap. 5).

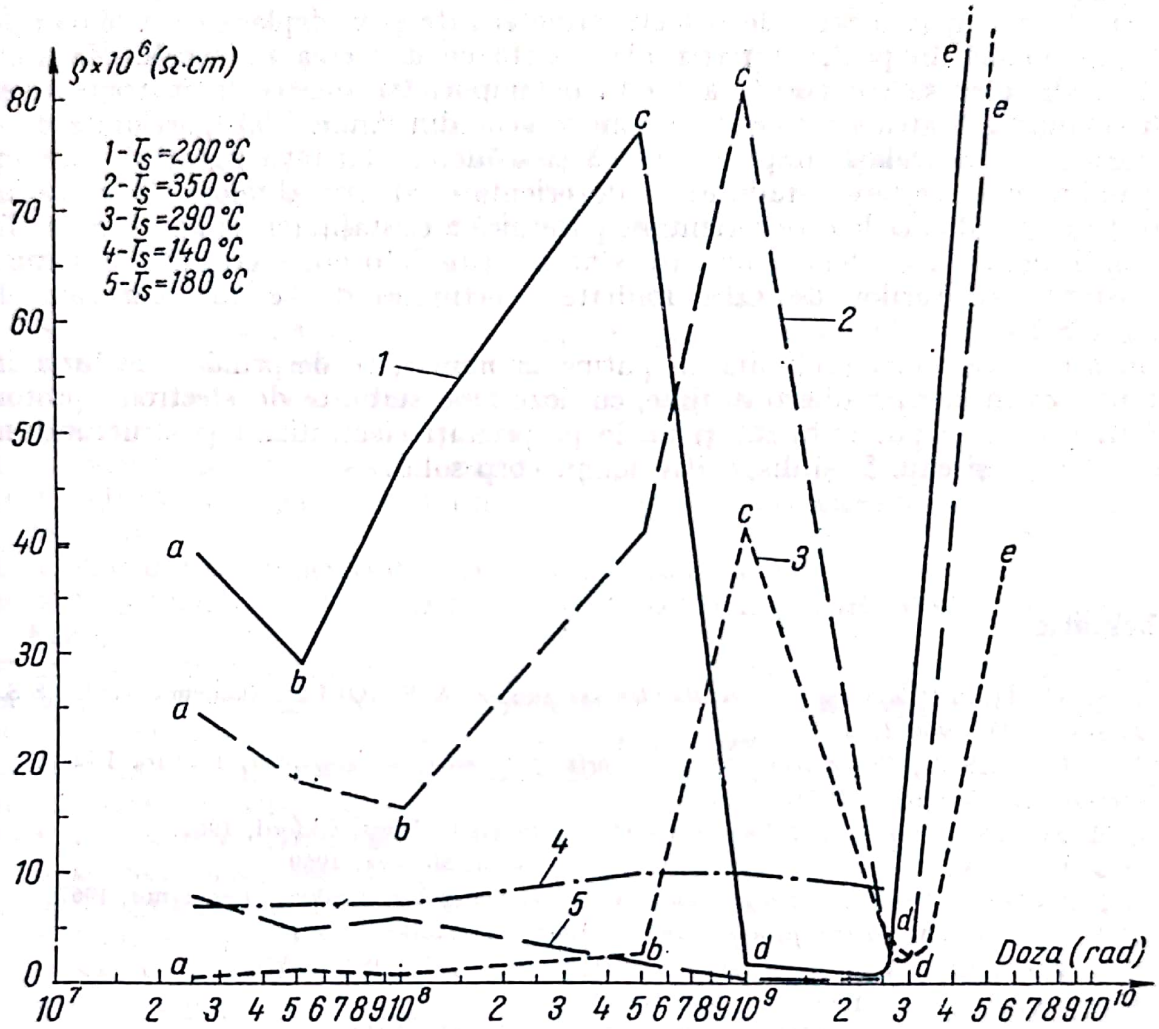


Fig. 6.53

Astfel, scăderea inițială a rezistivității după doze mici de radiații ($5 \cdot 10^7 \div 6 \cdot 10^8$ rad) poate fi atribuită îndepărtării oxizilor, precum și altor impurități de la suprafața probelor. Prin aceasta trebuie să se îmbunătățească și figura de difracție electronică, fapt care se și constată experimental. La unele probe mai stabile, pregătite în vid, pe suporturi puternic încălzite ($t_s \geqslant 350°C$) acest minim survine după doze mai mari ($\sim 10^9$ rad).

Porțiunea crescătoare a curbelor $1 \div 3$ (porțiunile b — c), corespunde fenomenului de curățire a straturilor de atomi nestoechiometrici de Cd și S. După cum se arată în lucrările [322, 323], acest efect se constată și în monocristalele de CdS iradiate cu diferite tipuri de radiații, difuzia Cd și S spre suprafața fiind puternic favorizată în timpul iradierii. Migrînd prin cristal spre suprafață, atomii de S pot completa vacanțele nodale ale rețelei ducînd astfel la îmbunătățirea structurii cristaline, fapt care se și observă experimental (v. planșa VIII, d, f); pe măsură

ce structura se îmbunătățește pe seama curățirii de impurități nestoechiometrice și completarea vacanțelor, rezistivitatea crește atingînd un maxim corespunzător compoziției apropiate de cea stoechiometrică [303 ÷ 306].

Următorul stadiu constă în apariția fenomenelor de distrugere locală a rețelei cristaline, în urma dozelor mari de radiații, fenomen observat de majoritatea cercetătorilor [320 ÷ 325]. La doze mari de radiații ($5 \cdot 10^9 \div 2 \cdot 10^{10}$ rad] în straturile subțiri de CdS apar o serie de defecte caracterizate prin deplasarea atomilor (de sulf) din noduri, în poziții interstițiale. Odată cu creșterea numărului de atomi interstițiali, care se comportă ca atomi de impurități (nestoechiometrici), crește mult conductibilitatea stratului, așa cum se vede din figura 6.53 (porțiunile c — d ale curbelor). În același timp se observă și scăderea clarității figurii de difracție electronică prin creșterea gradului de dezorientare al cristalitelor. Mărirea dozei peste $5 \cdot 10^{10}$ rad duce la o dezorientare puternică a cristalitelor, la apariția oxizilor și a fazei amorfe etc., fenomene care sînt însoțite de o nouă creștere accentuată a rezistenței straturilor de CdS iradiate (porțiunile d — c ale curbelor din figura 6.53).

Din aceste cercetări preliminarii, puține la număr, se desprinde concluzia importantă, că în urma iradierii dirijate, cu doze bine stabilite de electroni, protoni, radiații γ etc., se pot îmbunătăți unele proprietăți electrofizice și structurale ale straturilor (v. și cap. 5) și dispozitivelor pe corp solid.

Bibliografie

1. S. S. ȘALÎȚ, în *Poluprovodniki v nauke i tehnike* (sub red. A. F. IOFFE), Akademia Nauk S.S.S.R. Moskva, 1957, vol. *I*, p. 7.
2. I. SPÎNULESCU, *Fizica tranzistorilor și principiile microminiaturizării*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1973.
3. J. M. ZIMAN, *Electrons and Phonons*, Oxford University Press, Oxford, 1962.
4. P. S. KIREEV, *Fizika poluprovodnikov*, Vîșșaia Școla, Moskva, 1969.
5. A. I. ANSELM, *Vvedenie v teoriu poluprovodnikov*, Fizmathiz, Moskva—Leningrad, 1962.
6. K. V. ȘALIMOVA, *Fizika poluprovodnikov*, Energhia, Moskva, 1971.
7. E. M. CONWELL, V. F. WEISSKOPF, „Phys. Rev.", *77*, 388 (1950).
8. H. BROOKS, „Phys. Rev.", *83*, 562, (1951).
9. G. L. PEARSON, J. BARDEEN, „Phys. Rev.", *75*, 865, (1949).
10. R. A. SMITH, *Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, 1959.
11. F. SEITZ, „Phys. Rev.,", *73*, 549 (1948).
12. B. I. DAVÎDOV, I. M. SMUȘKIEVICI, „U. F. N.", *24*, 21 (1940).
13. E. H. SONDHEIMER, D. J. HOWARTH, „Proc. Roy. Soc." *219*, 53 (1953).
14. C. PLĂVIȚU, „Phys. Stat. Sol.", *24*, 361 (1967).
15. C. PLĂVIȚU, „Phys. Stat. Sol.", *16*, 69 (1966).
16. C. PLĂVIȚU, „Phys. Stat. Sol.", *12*, 265 (1965).
17. C. PLĂVIȚU, *Teză de doctorat*, Universitatea București, 1971.
18. J. J. THOMSON, „Proc. Cambridge Phil. Soc.", Oxford University Press, Oxford, 1957.
19. J. J. THOMSON, „Proc. Cambridge Phil. Soc.", *11*, 120 (1901).
20. K. FUCHS, „Proc. Cambridge Phil. Soc.", *34*, 100 (1938).
21. F. H. SONDHEIMER, „Phys. Rev.", *80*, 401 (1950).
22. R. G. CHAMBERS, „Proc. Roy. Soc.", *A202*, 378 (1950).
23. F. S. HAM, D. C. MATTIS, „IBM J. Res. Develop.", *4*, 143 (1960).
24. P. J. PRICE, „IBM J. Res. Develop.", *4*, 152 (1960).

Scanned with OKEN Scanner

25. M. S. P. LUCAS, „J. Appl. Phys.", *36*, 1632 (1965).
26. S. B. SOFFER, „J. Appl. Phys.", *36*, 3947 (1965).
27. J. R. SCHRIEFFER, „Phys. Rev.", *97*, 641 (1955).
28. E. H. SONDHEIMER, „Adv. in Phys.", *1*, 1 (1952).
29. K. L. CHOPRA, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill, New York, 1969.
30. R. Z. NOSSEK, „Z. Naturforsch.", *16a*, 1162 (1961).
31. S. S. MINN, „J. Rech. C.N.R.S.", *51*, 131 (1960).
32. E. T. S. APPLEYARD, A. C. B. LOVELL, „Proc. Roy. Soc.", *A158*, 718 (1937).
33. K. L. CHOPRA, M. H. BOBB, M. H. FRANCOMBE, „J. Appl. Phys.", *34*, 1699 (1963).
34. K. L. CHOPRA, L. C. BOBB, „Acta Met.", *12*, 807 (1964).
35. J. G. YOUNG, C. W. LEWIS, „Transactions of the 10th National Vacuum Symposium", MacMillan, New York, 1963, p. 428.
36. R. B. MARCUS, „J. Appl. Phys.", *37*, 3121 (1966).
37. Z. CIRKLER, „Z. Phys.", *147*, 481 (1957).
38. J. S. HIRSCHHORN, „J. Phys. Chem. Solids", *23*, 1821 (1962).
39. R. GRIGOROVICI, A. DÉVÉNYI, T. BOȚILĂ, „J. Phys. Chem. Solids", *23*, 428 (1962).
40. R. B. DINGLE, „Physica", *19*, 729 (1953).
41. K. V. ȘALIMOVA și al., „Radiotehnika i elektronika", *4*, 232 (1958).
42. J. E. DAVEY și al., „Solid-State Electronics", *6*, 205 (1963).
43. I. SPÎNULESCU-CARNARU, I. DRĂGHICI, „Phys. Stat. Sol.", *26*, K39 (1968).
44. I. SPÎNULESCU-CARNARU, I. DRĂGHICI, „Analele Universității București", ser. fiz., *XVI*, 25 (1967).
45. I. SPÎNULESCU-CARNARU, *Teză de doctorat*, Moscova, 1964.
46. K. V. ȘALIMOVA, I. SPÎNULESCU, N. V. PIROGOVA, „Izvestia Vuz-ov", ser. fiz., *1*, 136 (1966).
47. F. CIORĂSCU, I. SPÎNULESCU-CARNARU, C. STĂNESCU, „Fiz. Stat. Sol." *9*, 449 (1972).
48. W. C. DUNLAP și al., „Bull. Amer. Phys. Soc.", ser. II, *1*, 294 (1956).
49. J. C. MARINACE, „IBM J. Res. and Dev.", *4*, 280 (1960).
50. J. C. MARINACE, „Electrochem. Technology", *1*, 104 (1963).
51. M. TAKABAYASHI, „Japan J. Appl. Phys.", *1*, 22 (1962).
52. I. G. SIDOROV, *Elektronnîe proțessî na poverhnost i v monokristalliceskih sloiah poluprovodnikov*, Nauka, Novosibirsk, 1967, p. 230.
53. R. G. LOGHINOVA și al., „Kristallografia", *11*, 479 (1966).
54. J. C. COURVOISIER și al., „Solid-State Electronics", *6*, 265 (1963).
55. Y. SAKAI, K. TAKAHASHI, „Japan J. Appl. Phys.", *2*, 629 (1963).
56. B. V. SLOOPE, C. O. TILLER, *The tenth National Vacuum Symposium*, American Vacuum Society, Pergamon Press, London, 1963, p. 339.
57. B. V. SLOOPE, C. O. TILLER, „J. Appl. Phys.", *38*, 140 (1967).
58. I. SPÎNULESCU-CARNARU, I. DRĂGHICI, N. BĂLȚĂȚEANU, „Analele Universității București", ser. fiz., *XVII*, 83 (1968).
59. K. V. ȘALIMOVA, I. SPÎNULESCU-CARNARU, N. V. PIROGOVA, „Izv. Vuz-ov", ser. fiz. *4*, 12 (1967).
60. I. SPÎNULESCU-CARNARU, „Phys. Stat. Sol.", *15*, 761 (1966).
61. I. SPÎNULESCU-CARNARU, „Phys. Stat. Sol.", *18*, 769 (1966).
62. K. V. ȘALIMOVA, și al., „Kristallografia", *9*, 741 (1964).
63. I. SPÎNULESCU-CARNARU și al., „Thin Solid Films", *3*, 119 (1969).
64. I. DIMA, *Teză de doctorat*, Moskva, 1964.
65. K. V. ȘALIMOVA și al., „Izv. Vuz-ov", ser. fiz., *3*, 134 (1964).
66. Z. A. MAGOMEDOV, S. A. SEMILETOV, „Kristallografia", *12*, 536 (1967).
67. I. LICEA, V. RUXANDRA, I. SECĂREANU, „Acta Phys. Polonica", *A45*, 481 (1974).
68. P. P. KONOROV, I. B. ȘEVCENKO, „F. T. T.", *6*, 1134 (1960).

Scanned with OKEN Scanner

310. R. SUHRMANN, W. BERNDT, „Z. Physik", *115*, 17 (1940).
311. W. MÖNCH, „Z. Physik", *170*, 93 (1962).
312. R. SUHRMAN, H. SCHNACKENBERG, „Z. Physik", *119*, 287 (1942).
313. W. SANDER, E. STRIEDER, „Z. Physik", *188*, 99 (1965).
314. R. B. BELSER, „J. Appl. Phys.", *28*, 109 (1957).
315. V. S. VAVILOV, *Deistvie izlucenia na poluprovdnikov*, Fizmatghiz, Moskva, 1963.
316. V. S. VAVILOV, N. A. UHIN , *Radiaționnîe effektî v poluprovednikah i poluprovodnikovîh priborah*, Atomizdat, Moskva, 1969.
317. M. A. ZAIKOVSKAIA și al., „F. T. P.", *1*, 1131 (1967).
318. J. W. MARX și al., Phys. Rev.", *88*, 106 (1952).
319. L. E. COLLINS și al., „Nuclear Instruments and Methods", *92*, 455 (1971).
320. S. V. STARODUBȚEV și al., *Radiaționnîe effectî*, F.A.N., Taşkent, 1963.
321. O. P. NIAZOVA, M. A. KANEEV, F.T.T.", *5*, 9, 2731 (1963).
322. H. R. NIAZOV, în *Radiaționnaia Fizika, nemetaliceskih kristallov*, Nauka i Tehnika, Minsk, 1970, p. 181.
323. H. H. MANNANOVA și al., în *Radiaționno-stimulirovannîe proțessî v tverdîh telah*, F.A.N. Taşkent, 1969, p. 41.
324. S. V. STARODUBȚEV și al., în *Radiaționnîe narușenia v tverdîh telah i jidkostiah*, F.A.N. Taşkent, 1967, p. 57.
325. O. P. NIAZOVA în *Radiaționnîe narușenia v tverdîh telah i jidkostiah*, F.A.N., Taşkent, 1967, p. 43.
326. I. SPÎNULESCU, *Măsurări electrice și electronice*, vol. *I*, *II*, Universitatea București, 1971, 1972.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 7

Proprietăţi optice şi fotoelectrice

7.1. Reflexia şi absorbţia luminii în straturile subţiri. Consideraţii generale

Studiul proprietăţilor optice şi fotoelectrice în peliculele subţiri poate oferi concluzii importante asupra structurii, compoziţiei şi proprietăţilor fizico-chimice ale materialelor. În cele ce urmează vor fi analizate succint unele din proprietăţile optice şi fotoelectrice ale straturilor şi în primul rînd *absorbţia* şi *reflexia* luminii în probele respective. Detalii suplimentare se pot găsi în tratatele de specialitate şi articolele de sinteză [1 ÷ 10].

Cînd un fascicul de lumină (monocromatică) trece printr-o substanţă oarecare, intensitatea se scade datorită reflexiei şi absorbţiei în respectivul material. Raportul dintre energia reflectată la suprafaţa corpului şi energia incidentă se notează cu R şi se numeşte *coeficient de reflexie*. Dacă J_0 este intensitatea luminii incidente iar J_R a fasciculului reflectat, atunci

$$R = \frac{J_R}{J_0}. \qquad 7.1.1$$

Pentru a găsi *legea de absorbţie* a luminii se consideră un strat de grosime dx pe care cade un fascicul de lumină de intensitate J (fig. 7.1). Pe măsură ce străbate mediul, intensitatea luminoasă scade, deci după parcurgerea unei distanţe dx va

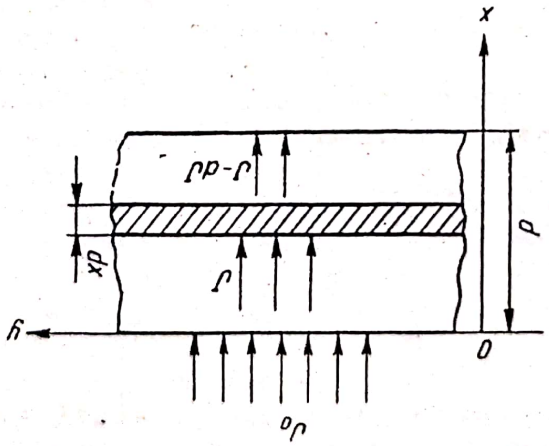


Fig. 7.1

scădea cu dJ. Această variaţie (scădere) va fi evident proporţională cu grosimea dx, precum şi cu intensitatea luminoasă în punctul x

$$-dJ = \alpha J dx. \qquad 7.1.2$$

Scanned with OKEN Scanner

Coeficientul de proporționalitate α se numește *coeficient de absorbție* și reprezintă cantitatea de energie (luminoasă) absorbită într-un strat de grosime unitate, dintr-un fascicul avînd intensitatea egală cu unitatea.

Integrînd relația 7.1.2 se obține

$$\int_{J_0}^{J} \frac{dJ}{J} = -\int_0^d \alpha \, dx, \qquad 7.1.3$$

de unde

$$J = J_0 e^{-\alpha d}. \qquad 7.1.4$$

Dacă se ține seama de reflexie, în loc de J_0 se va lua $J_0 - J_0 R$, adică

$$\int_{J_0(1-R)}^{J} \frac{dJ}{J} = -\int_0^d \alpha \, dx, \qquad 7.1.3, a$$

deci

$$J(d) = J_0(1 - R)\, e^{-\alpha d}. \qquad 7.1.4, a$$

Dependența coeficientului de reflexie de frecvența luminii folosite, adică $R(\omega)$, sau de lungimea de undă, adică $R(\lambda)$, se numește *spectru de reflexie*. Dependența $\alpha(\omega)$ sau $\alpha(\lambda)$ a coeficientului de absorbție se numește *spectru de absorbție* al materialului studiat. Dacă în strat (material) există mai multe tipuri de centre de absorbție, întregul spectru de absorbție se compune din suma spectrelor de absorbție ale diferitelor centre din substanța considerată

$$\alpha(\omega) = \sum_i \alpha_i(\omega) = \sum_i \sigma_i(\omega) N_i, \qquad 7.1.5$$

N_i fiind numărul de centre de naturi diferite, iar $\sigma_i(\omega)$ *secțiunea efectivă de absorbție* a centrelor de tip i [3,5]. În semiconductori, de exemplu, există mai multe tipuri de absorbție optică: *absorbția fundamentală* (provocată de trecerea electronilor din zona de valență în cea de conducție), *absorbția pe impurități*, *absorbția excitonică*, *absorbția pe purtătorii liberi*, *absorbția pe vibrațiile rețelei* etc. Ele vor fi analizate în paragraful următor. Absorbția optică pe purtătorii liberi este caracteristică și straturilor metalice, de aceea va fi analizată în paragraful de față.

Din ecuațiile lui Maxwell se găsește ecuația de undă pentru vectorul cîmp electric [11,3].

$$\Delta \boldsymbol{E} = -\frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2} - \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2}\frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t} = 0. \qquad 7.1.6$$

Pentru vid (și aer), în absența sarcinilor ($\sigma = 0$, $\boldsymbol{i} = 0$), soluția ecuațiilor lui Maxwell reprezintă o undă plană [11].

$$\boldsymbol{E}(x, t) = \boldsymbol{E}_0 e^{\left(t - \frac{x}{c}\right)}, \qquad 7.1.7$$

unde $c = (\varepsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$ este viteza luminii în vid (aer) [1].

Dacă unda luminoasă intră într-un mediu conductor, ea va interacționa cu electronii liberi (din zona de conducție, respectiv și cu golurile din zona de valență în cazul semiconductorilor). În consecință electronii vor fi accelerați, energia lor crescînd pe seama energiei undei, iar prin ciocnire cu rețeaua o vor ceda acesteia, deci în final energia luminoasă se regăsește sub formă de energie termică (a rețelei). Unda electromagnetică în material este descrisă în electrodinamica clasică

[1] S-a considerat vectorul $\boldsymbol{E}$, întrucît proprietățile undei luminoase sînt caracterizate în principal de vectorul cîmp electric [11,12].

Scanned with OKEN Scanner

de funcția $\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)$ exprimată printr-o integrală Fourier după toate frecvențele posibile [11, 3]

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)\, e^{i\omega t}\, d\omega, \qquad 7.1.8$$

de unde rezultă componenta Fourier $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, \omega)$ a cîmpului

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)\, e^{-i\omega t}\, dt. \qquad 7.1.9$$

Înlocuind în ecuația 7.1.6 se găsește că amplitudinea $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, \omega)$ a undei monocromatice satisface ecuația

$$\Delta \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, \omega) + \left[\frac{\omega^2 \varepsilon \mu}{c^2} - i\frac{4\pi\mu\sigma\omega}{c^2}\right] \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, \omega) = 0 \qquad 7.1.10$$

sau

$$\Delta \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, \omega) + \left[\frac{\omega^2}{c^2} n^2 (1 - i\chi)^2\right] \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, \omega) = 0 \qquad 7.1.11$$

în care s-a introdus notația

$$\frac{\omega^2 \mu\varepsilon}{c^2} - i\frac{4\pi\mu\sigma\omega}{c^2} = \frac{\omega^2}{c^2} n^2 (1 - i\chi)^2 \qquad 7.1.12$$

Mărimile necunoscute n și χ, introduse, se pot determina ridicînd la pătrat și identificînd părțile reale și imaginare, se obține

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{2}} \sqrt{\left(1 + \frac{16\pi^2\sigma^2}{\omega^2\varepsilon^2} + 1\right)} \qquad 7.1.13$$

$$\bar{k} = n\chi = \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{2}} \left(\sqrt{1 + \frac{16\pi^2\sigma^2}{\omega^2\varepsilon^2}} - 1\right). \qquad 7.1.14$$

Dacă $\sigma = 0$, rezultă $\bar{k} = 0$ și $n = (\varepsilon\mu)^{1/2}$. Coeficientul n se numește *indice de refracție*, iar $\bar{k} = n\chi$ *indice de absorbție* al substanței (se notează cu bară deasupra spre a nu se confunda cu *numărul de undă* k).

Soluția ecuației 7.1.11 are forma [11, 12, 3]

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, \omega) = \boldsymbol{E}_{0\omega}\, e^{\pm i\frac{\omega n}{c}(1 - i\chi)\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{E}_{0\omega}\, e^{\pm i\frac{\omega n}{c}\boldsymbol{r}}\, e^{\pm\frac{\omega n\chi}{c}\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{E}_{\omega}(\boldsymbol{r}, \omega) \qquad 7.1.15$$

Introducînd *vectorul de undă*, $\boldsymbol{k}$, cu valoarea $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$, relația 7.1.15 devine (păstrînd numai semnul minus)

$$\boldsymbol{E}_{\omega}(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{E}_{0\omega}\, e^{-n\chi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})}\, e^{-i[\omega t - n(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})]}. \qquad 7.1.16$$

Din 7.1.16 se vede că pe măsură ce unda monocromatică E_ω înaintează în mediul de conducție $\sigma \neq 0$, amplitudinea ei scade după legea $e^{-\frac{\omega k r}{c}}$. Atunci intensitatea luminii, fiind proporțională cu pătratul amplitudinii undei luminoase, adică cu $|E|^2$, va scădea cu distanța x, străbătută prin mediu, după legea

$$|E^2| \sim e^{-\frac{2\omega k x}{c}} = e^{-\alpha x}, \qquad 7.1.17$$

Scanned with OKEN Scanner

iar intensitatea luminoasă pe direcția axei ox va fi

$$J(x) = J_{0\omega}\, e^{-2\pi\chi k x} = J_{0\omega}\, e^{-\alpha x}. \qquad 7.1.18$$

Prin urmare, din teoria lui Maxwell rezultă pentru coeficientul de absorbție optică α expresia

$$\alpha = 2\pi\chi k = \frac{4\pi n}{\lambda}\chi = \frac{4\pi}{\lambda}k = \frac{4\pi}{\lambda}\sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{2}\left[\sqrt{1+\frac{16\pi^2\sigma^2}{\varepsilon^2\omega^2}}-1\right]}. \qquad 7.1.19$$

Coeficientul α se poate măsura experimental. Astfel, pentru $\omega \simeq 10^{15}\ s^{-1}$, $\sigma = 1\Omega^{-1}\cdot cm^{-1} = 9\cdot 10^{11}$ u.C.G.S., $\varepsilon = 10$ și $\mu \approx 1$, se obține

$$\frac{16\pi^2\sigma^2}{\varepsilon^2\omega^2} = \frac{16\cdot 10\cdot 8\cdot 10^{23}}{10^{30}\cdot 10^2} = 1{,}28\cdot 10^{-6} \ll 1.$$

În acest caz expresia de sub radicalul din paranteză, din 7.1.19, se poate dezvolta în serie, obținîndu-se

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda}\sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{2}\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{16\pi^2\sigma^2}{\varepsilon^2\omega^2}} = \frac{8\pi^2\sigma\sqrt{\varepsilon\mu}}{\varepsilon\lambda\omega} = \frac{4\pi\sigma\sqrt{\varepsilon\mu}}{c\varepsilon}. \qquad 7.1.20$$

Dacă și în relația 7.1.13 se dezvoltă în serie același radical, neglijîndu-se $\frac{16\pi^2\sigma^2}{\varepsilon^2\omega^2}$ față de 2, rezultă

$$n \simeq \sqrt{\varepsilon\mu}. \qquad 7.1.21$$

Pentru frecvențele spectrului vizibil $\mu \simeq 1$ și $n \simeq \sqrt{\varepsilon}$, deci α devine (din 7.1.20)

$$\alpha = \frac{4\pi}{nc}\sigma = \frac{4\pi}{nc}\frac{e^2\langle\tau\rangle}{m^*}N, \qquad 7.1.22$$

N fiind concentrația de purtători liberi.

Din 7.1.20 se vede că, în cazul absorbției de către purtătorii liberi, coeficientul de absorbție α este proporțional cu N și cu valoarea medie a timpului de relaxare și invers proporțional cu masa efectivă a purtătorilor și cu indicele de refracție. Cum indicele de refracție depinde de lungimea de undă, rezultă că și α depinde de λ, după cum se și constată din măsurările în spectrele de absorbție.

Notația 7.1.12, exprimă faptul că absorbția și reflexia optică pot fi descrise de ecuațiile electrodinamicii clasice dacă în locul indicelui n de refracție se consideră un indice

$$n^* = n(1 - i\chi) \qquad 7.1.23$$

numit *indice de refracție complex*. Prin analogie cu $n \approx \sqrt{\varepsilon}$, se introduce și o constantă *(permitivitate) dielectrică complexă*

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon' + i\frac{4\pi\sigma}{\omega}, \qquad 7.1.24$$

în care ε' reprezintă *permitivitatea dielectrică* obișnuită iar ε'' caracterizează indicele de refracție al materialului. Din 7.1.12, prin ridicare la pătrat și identificarea părților reale și respectiv imaginare, se mai obține

$$n^2(1-\chi^2) = \varepsilon\mu, \quad n^2\chi = \frac{2\pi\mu\sigma}{\omega} \qquad 7.1.25$$

Scanned with OKEN Scanner

sau, ținînd seama că $\mu \approx 1$, $\varepsilon \equiv \varepsilon'$ și $n\varkappa = \bar{k}$, rezultă

$$n^2 - \bar{k}^2 = \varepsilon', \quad 2n\bar{k} = \frac{4\pi\sigma}{\omega} \qquad 7.1.26$$

Din a doua relație 7.1.26 și din 7.1.24 se obține

$$\varepsilon'' = 2n\bar{k} = 2n^2\varkappa. \qquad 7.1.27$$

Se vede că ε'' este legat direct de indicele de refracție $\bar{k} = n\varkappa$.

Tot în electrodinamica clasică se arată că la limita dintre două medii, la incidență normală, între unda reflectată E_r și unda incidentă E_i există relația [1 ÷ 3, 10, 11]

$$\frac{E_r}{E_i} = r^* = \frac{n^* - 1}{n^* + 1}, \qquad 7.1.28$$

r^* fiind *coeficientul de reflexie complex*. Raportul

$$R = \frac{|E_r|^2}{|E_i|^2} \qquad 7.1.29$$

se determină experimental. Ținînd seama de 7.1.28 și de 7.1.23 ÷ 7.1.27, relația 7.1.29 devine

$$R = \frac{|E_r|^2}{|E_i|^2} = \frac{(n-1)^2 + \bar{k}^2}{(n+1)^2 + \bar{k}^2}, \qquad 7.1.30$$

unde $\bar{k} = n\varkappa$.

Coeficientul de reflexie complex se poate scrie și sub forma [1, 11]

$$r^* = \sqrt{R}\, e^{i\varphi}, \qquad 7.1.31$$

unghiul de fază φ fiind dat de relația

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{2\bar{k}}{n^2 + \bar{k}^2 - 1}. \qquad 7.1.32$$

Pentru a determina constantele optice ale substanței studiate este necesar să se măsoare absorbția și reflexia optică precum și *coeficientul de transmisie* a luminii prin probă. Proba trebuie să fie suficient de subțire pentru a permite transmisia unei părți însemnate din fasciculul incident, dar suficient de groasă spre a putea neglija efectele de interferență. Coeficientul de transmisie T, egal cu raportul dintre intensitatea luminii incidente și cea a luminii transmise, este dat de [1, 11 ÷ 15]

$$T = \frac{J}{J_0} = \frac{(1 - R_{12})^2 + 4R_{12}\sin^2\varphi}{e^{\alpha d} - R_{12}^2\, e^{-\alpha d}}, \qquad 7.1.33$$

R_{12} fiind coeficientul de reflexie la limita dintre vid (mediul 1) și proba de constante n și $\bar{k}$ (mediul 2), dat de formula 7.1.30; φ este unghiul de incidență, dat de 7.1.34, iar d grosimea probei (stratului subțire). În majoritatea cazurilor $(1 - R_{12})^2 \gg \sin^2\varphi$, iar formula 7.1.33 devine [13, 14]

$$T = \frac{(1 - R_{12})^2\, e^{-\alpha d}}{1 - R_{12}^2\, e^{-2\alpha d}} \qquad 7.1.34$$

Scanned with OKEN Scanner

De fapt în formula 7.1.4, a $J(d)$ este intensitatea luminii transmise J_T, pe cînd $J_0(1 - R) = J_0'$ este intensitatea luminii incidente (ținîndu-se seama de reflexie); atunci 7.1.34 se scrie

$$T = \frac{J_T}{J_0(1 - R)}. \qquad 7.1.35$$

Factorul $A = e^{-\alpha d}$ reprezintă absorbția în stratul de grosime d. Din 7.1.4, a și 7.1.37 se vede că

$$1 - T = A. \qquad 7.1.36$$

Relațiile precedente împreună cu relația 7.1.1 conduc la expresia

$$R = R_{12}(1 + Te^{-\alpha d}). \qquad 7.1.37$$

Din cele de mai sus reiese că pentru aflarea lui n și $\bar{k}$ este necesar să se măsoare fie T și R, fie T pentru două probe de grosimi diferite [15, 16].

Pentru straturile subțiri depuse pe un suport transparent (sticlă, cuarț etc.), expresiile coeficienților de transmisie T și de reflexie R devin mai complicate. Avînd în vedere notațiile din figura 7.2 se obține [17, 6]

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2\cos\dfrac{2\pi(AB + BC)}{\lambda_1}}{1 + r_1^2r_2^2 + 2r_1r_2\cos\dfrac{2\pi(AB + BC)}{\lambda_1}}, \qquad 7.1.38$$

$$T = \frac{t_1^2t_2^2}{1 + r_1^2r_2^2 + 2r_1r_2\cos\dfrac{2\pi(AB + BC)}{\lambda_1}}. \qquad 7.1.39$$

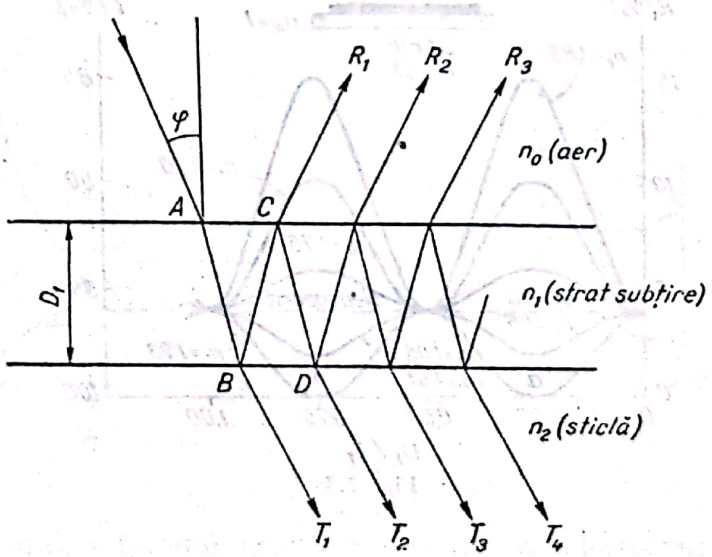


Fig. 7.2

În aceste expresii r_1, r_2, t_1, și t_2 sînt coeficienții de reflexie și respectiv de transmisie la interfața superioară și respectiv inferioară a stratului (așa-numiții *coeficienți Fresnel*), iar λ_1 este lungimea de undă a luminii în strat.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă incidența este normală ($\varphi = 0$) iar $n_0 \simeq 1$ [6, 8, 17], atunci, ținînd seama de relația 7.1.28 și de faptul că $\frac{r^2 + n_2 t}{n_1} = 1$, relațiile 7.1.40 și 7.1.41 devin

$$R = \frac{(1 + n_1^2)(n_2^2 + n_1^2) - 4n_2 n_1^2 + (n_2^2 - n_1^2)(n_1^2 - 1)\cos\frac{4\pi\Delta_1}{\lambda_1}}{(1 + n_1^2)(n_2^2 + n_1^2) + 4n_1^2 n_2 + (n_2^2 - n_1^2)(n_1^2 - 1)\cos\frac{4\pi\Delta_1}{\lambda_1}}, \qquad 7.1.42$$

$$T = \frac{8n_1^2 n_2}{(1 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_2 n_1^2 + (n_2^2 - n_1^2)(n_1^2 - 1)\cos\frac{4\pi\Delta_1}{\lambda_1}}. \qquad 7.1.43$$

În figura 7.3 sînt reprezentate dependențele $T = f\left(\frac{\Delta_1}{\lambda_1}\right)$ și $R = f\left(\frac{\Delta_1}{\lambda}\right)$ pentru diferite straturi subțiri (cu n_1 diferiți). Mărimea $\Delta_1 = \frac{AB + EC}{2}$ reprezintă diferența de drum prin strat între fasciculele (razele) T_1 și T_2 (fig. 7.3).

Din figura 7.3 se vede că dacă Δ_1 este egal cu un număr întreg de $\frac{\lambda}{2}$, reflectivitatea și transmisia rămîn neschimbate pe întreaga suprafață a sticlei (v. curba punctată pentru sticlă, $n = 1{,}5$). Dacă însă se depun straturi cu grosimi de un sfert de lungime de undă cu un număr impar de $\frac{\lambda}{4}$, atunci R și T se modifică profund (fig. 7.3). Din figura 7.3 se vede că pentru asemenea grosimi ale straturilor, cu $n_1 = 1{,}23$, *reflectivitatea* devine egală cu zero, iar transmisia ajunge la 100% (punctele a, b, ..., fig. 7.3). Acest fapt este deosebit de important pentru obținerea straturilor perfect transparente sau semitransparente, a straturilor reflectante etc. (v. cap. 10).

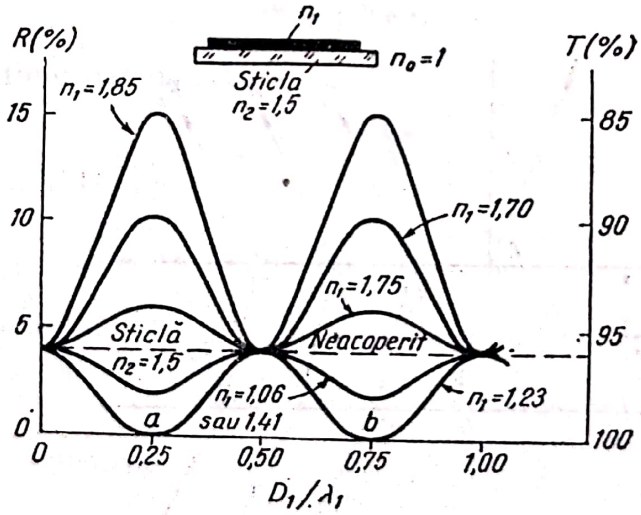


Fig. 7.3

7.2. Absorbția optică în straturile semiconductoare și dielectrice

Pentru semiconductori sînt caracteristice următoarele tipuri de absorbție optică: absorbția fundamentală, absorbția excitonică, absorbția pe impurități, absorbția pe purtători liberi și absorbția pe vibrațiile rețelei.

Scanned with OKEN Scanner

Absorbția proprie sau fundamentală este legată de tranziția electronilor din zona de valență în zona de conducție, sub acțiunea fononilor absorbiți. Este evident că în cazul acestei tranziții trebuie să fie respectate *legile de conservare a energiei* și *impulsului*,

$$E_c(\boldsymbol{k}) = E_v(\boldsymbol{k}) + h\nu, \tag{7.2.1}$$

$$\boldsymbol{P}' = \boldsymbol{P} + \boldsymbol{Q}, \tag{7.2.2}$$

$\boldsymbol{Q} = \hbar\boldsymbol{q}$ fiind impulsul fotonului. Din 7.2.1 rezultă

$$E_c - E_v = E_2 - E_1 = h\nu. \tag{7.2.3}$$

De asemenea, ținînd seama că $\boldsymbol{P} = h\boldsymbol{k}$, din 7.2.2 se găsește

$$\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{q}, \tag{7.2.4}$$

unde $k = \frac{2\pi}{\lambda_{\text{electron}}}$, iar $q = \frac{2\pi}{\lambda_{\text{foton}}}$.

Cum în cristal $\lambda_{\text{electron}} \approx 10^{-7}$ cm, iar $\lambda_{\text{foton}} = 10^{-1} \div 10^{-5}$ cm, deci $|\boldsymbol{q}| \ll |\boldsymbol{k}|$, rezultă că relația 7.2.4 devine

$$\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} \text{ sau } \Delta\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k} = 0. \tag{7.2.5}$$

Relația 7.2.5, numită *regulă de selecție* pentru *tranzițiile electronice*, din cristal, arată că în procesul de interacție dintre electronii semiconductorului și cîmpul radiației absorbite sînt permise (posibile) numai acele tranziții în care se conservă vectorul de undă. Deci electronul, absorbind fotonul, sare dintr-un punct oarecare al *zonei Brillouin* din banda de valență, într-un punct echivalent (pe aceeași stare energetică) din zona Brillouin din banda de conducție (fig. 7.4). Întrucît tranzițiile au loc „vertical", adică între stări cu același $\boldsymbol{k}$, ele se mai numesc și *tranziții verticale* sau *directe* (fig. 7.4, b) tranziția 1).

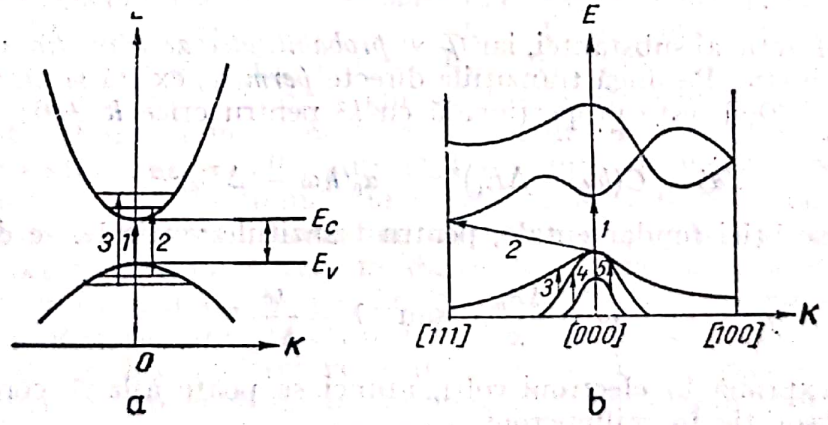


Fig. 7.4

Energia $h\nu$ minimă a fotonului, necesară pentru ca electronul să sară din zona de valență în cea de conducție, corespunde lărgimii ΔE_0 a zonei interzise a semiconductorului (fig. 7.4, a, tranziția 1). Această valoare a energiei determină *marginea absorbției fundamentale* caracteristică materialului cercetat (fig. 7.5). Dacă se neglijează alte mecanisme de absorbție mai puțin eficace, se poate considera că pentru fotoni cu energii mai mici decît ΔE_0, coeficientul de absorbție α în semi-

conductorul intrinsec este egal cu zero. Pentru fotoni cu energii mai mari decît ΔE_0, coeficientul de absorbție crește puternic. Expresia teoretică pentru α în vecinătatea marginii de absorbție fundamentală, obținută făcînd ipoteze simplificatoare, pentru zonele energetice de simetrie sferică este dată de relația [3, 5, 18]

$$\alpha_d = B(h\nu - \Delta E_0)^{1/2}, \qquad 7.2.6$$

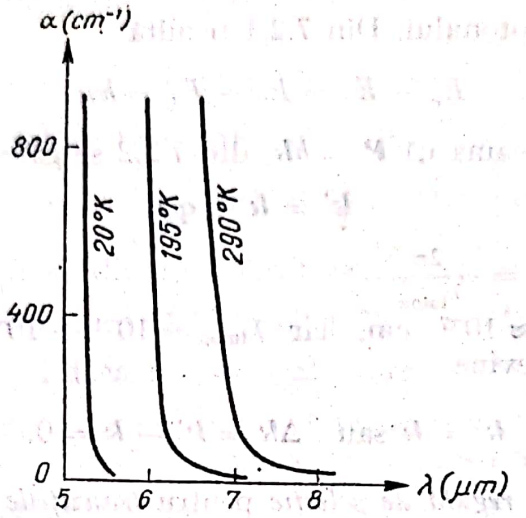


Fig. 7.5

$B = \frac{2\bar{n}(2m_r^*)^{3/2}}{c\pi\hbar^2}\mathcal{P}(\nu)$ fiind un număr constant; aici m_r^* este *masa efectivă redusă* (a maselor electronilor și golurilor).

$$m_r^* = \frac{m_n^* m_p^*}{m_n^* + m_p^*}, \qquad 7.2.7$$

$\bar{n}$ indicele de refracție al substanței, iar $\mathcal{P}(\nu)$ *probabilitatea de tranziție* a electronului în zona de conducție. Pe lîngă tranzițiile directe *permise*, există și tranziții directe *interzise* la care $\mathcal{P}(\nu)$ este proporțională cu k^2 pentru orice $k \neq 0$; în acest caz se obține

$$\alpha_d' = C(h\nu - \Delta E_0)^{3/2} = \alpha_0(\hbar\omega - \Delta E_0)^{3/2}. \qquad 7.2.8$$

Marginea absorbției fundamentale, pentru tranzițiile verticale, se determină pe baza relației

$$\omega = \frac{\Delta E_0}{\hbar}, \quad \text{sau} \quad \lambda = \frac{hc}{\Delta E_0}. \qquad 7.2.9$$

Dacă ΔE_0 se exprimă în electroni-volți, atunci se poate afla λ corespunzătoare marginii de absorbție în milimicroni,

$$\lambda = \frac{1{,}24}{\Delta E_0}. \qquad 7.2.10$$

În concluzie, tranzițiile directe indică dependența lui α de $(\hbar\omega - \Delta E_0)$ sub forma

$$\alpha = \alpha_0(\hbar\omega - \Delta E_0)^r, \qquad 7.2.11$$

r putînd lua valori de la 1/2 la 3/2, după cum tranzițiile sînt permise sau „interzise".

Scanned with OKEN Scanner

În majoritatea semiconductorilor zonele energetice (de conducție și valență) sînt mult mai complexe, ele fiind constituite din mai multe subzone; în plus, zonele de conducție au mai multe minime de energie, în diferite direcții ale vectorului de undă k (fig. 7.4, b și fig. 7.6). În aceste cazuri este posibil să existe stări de conducție separate de zone de valență prin intervale mai mici decît ΔE_0 (fig. 7.6, a).

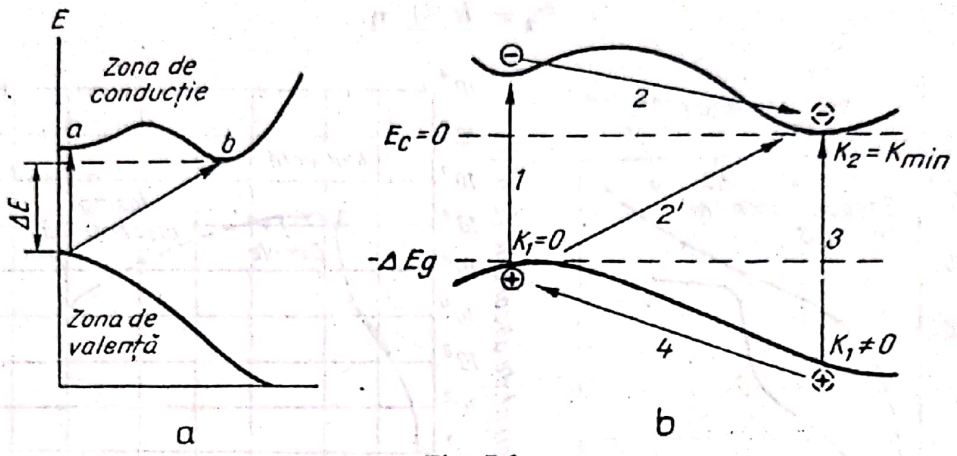


Fig. 7.6

Tranzițiile din maximul zonei de valență în aceste minime ale zonei de conducție nu mai sînt directe (verticale), așa cum se poate vedea și din figura 7.6, de aceea aceste *tranziții* se numesc *neverticale* sau *indirecte*. Este evident că electronul trecînd în alte stări energetice cu $k' \neq k$ (din zona de valență), respectivele tranziții nu mai respectă a doua regulă de selecție 7.2.5. Legea conservării impulsului este totuși respectată, electronul interacționînd nu numai cu radiația incidentă ci și cu rețeaua, provocînd astfel absorbția sau emisia unui fonon de impuls $\hbar$.

Tranziția indirectă poate fi considerată ca o tranziție între stări virtuale cu viață medie foarte scurtă, pentru care se respectă legea de conservare a impulsului. Un exemplu de asemenea tranziție prin *stări intermediare virtuale*, este ilustrat în figura 7.6, b. Pentru a trece din starea $k_1 = 0$ (din maximul zonei de valență corespunzător valorii $k_1 = 0$) în starea $k_2 = k_{min}$ (din zona de conducție), adică pentru tranziția indirectă 2' din figura 7.6, b, sînt posibile două căi. În prima variantă, sub acțiunea luminii electronul trece din $k_1 = 0$ într-o stare cu $k' = 0$ din zona de conducție (tranziția directă 1), în zona de valență pe starea $k_1 = 0$ rămînînd un gol. Dar electronul din starea cu $k' = 0$ are o energie mai mare decît energia corespunzătoare minimului inferior cu $k_2 = k_{min}$, de aceea, după un timp foarte scurt, electronul trece în starea de energie minimă k_2 absorbind sau cedînd un fonon (tranziția 2 din fig. 7.6, b). Cealaltă variantă, poate fi următoarea: absorbind un foton, electronul dintr-o stare joasă din zona de valență (v. punctul *a*, pentru $k_1 \neq 0$, fig. 7.6, b), trece vertical în starea cu $k_2 = k_{min}$ din zona de conducție (tranziția 3), iar golul rămas (în punctul *a*) efectuează tranziția 4 în starea cu $k_1 = 0$, în apropierea marginii superioare a zonei de valență, absorbind sau emițînd un foton. Deci, în cazul tranzițiilor indirecte, legea conservării energiei are forma

$$h\nu = \Delta E_0 \pm E_f, \qquad 7.2.12$$

E_f fiind energia fotonului absorbit ($-E_f$) sau emis ($+E_f$). Oricum, $h\nu$ trebuie să fie mai mare decît ΔE_0, de aceea aceste tranziții determină absorbția (maximă) situată în regiunea lungimilor de undă mari față de marginea de absorbție (fig. 7.7).

Coeficientul de absorbție pentru tranzițiile indirecte are doi termeni, corespunzători absorbției (α_a) și respectiv emisiei (α_e) fononului,

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_e. \qquad 7.2.13$$

În cazul tranzițiilor neverticale legea de conservare a impulsului este

$$\boldsymbol{k}_2 = \boldsymbol{k}_1 \pm \boldsymbol{\eta}. \qquad 7.2.14$$

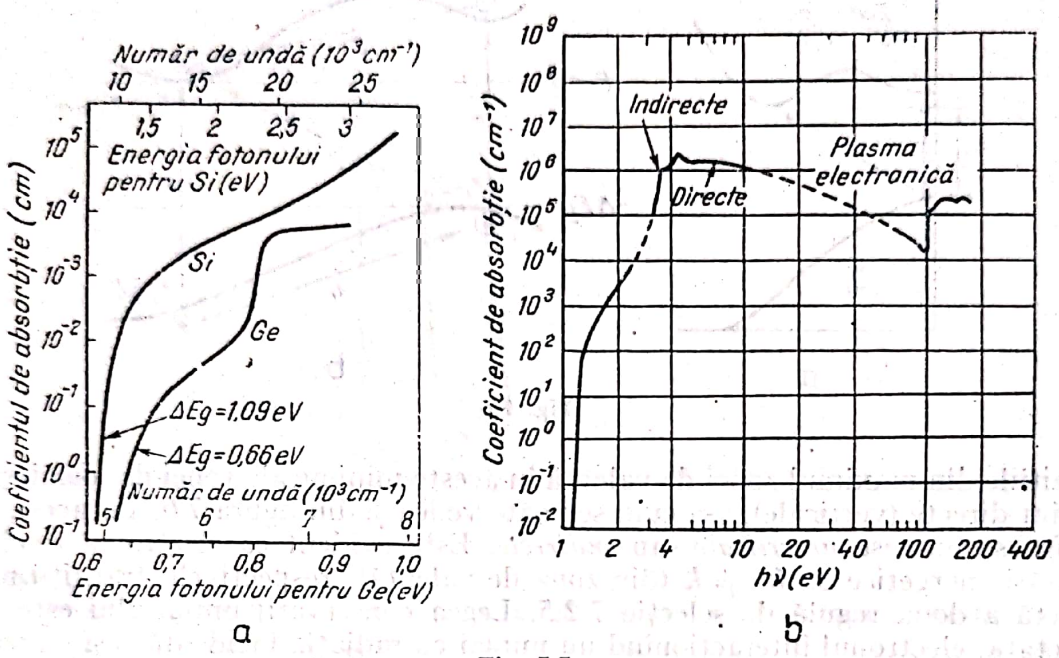


Fig. 7.7

În tranzițiile indirecte trebuie să se întîlnească trei particule: electronul, fotonul și fononul, ceea ce face ca tranzițiile neverticale să fie mai puțin probabile decît cele verticale și ca atare coeficientul de absorbție a luminii trebuie să fie mai mic decît la tranzițiile directe. Uneori însă marginea principală de absorbție (corespunzătoare absorbției fundamentale) în semiconductori și dielectrici este determinată tocmai de tranzițiile indirecte, ca în cazul siliciului și germaniului (fig. 7.7, a). Pe la 0,8 eV la germaniu se observă o creștere bruscă a coeficientului de absorbție datorită tranzițiilor directe în punctul $\Gamma(\boldsymbol{k} = 0)$ al zonelor Brillouin din banda de valență în banda de conducție (fig. 7.4, b, 7.7, a și fig. 7.8, a) [19 ÷ 21]. În siliciu tranzițiile directe, cu o mai mare probabilitate de a se produce, se observă la $\hbar\omega \gtrsim 2{,}5$ eV, adică în spectrul vizibil.

Considerațiile făcute asupra absorbției în semiconductori și dielectrici sînt proprii atît monocristalelor cît și straturilor subțiri monocristaline sau policristaline, precum și pulberilor respective. După cum s-a mai specificat însă în introducere în straturile subțiri spectrul de absorbție poate fi observat mai ușor datorită grosimii mici a probelor. Coeficientul de absorbție α poate fi aflat din formula 7.1.4 prin logaritmare

$$\ln \frac{J_0}{J} = \alpha d. \qquad 7.2.15$$

Mărimea $\alpha d = \ln (J_0/J)$ poartă numele de *densitate optică* a stratului de grosime d și determină transmisia (respectiv absorbția) materialului studiat. Avînd în

vedere valoarea mare a densității optice αd, la monocristale s-au studiat în special spectrele de reflexie. Cu cît grosimea optică a stratului este mai mare, cu atît și absorbția va fi mai puternică, ceea ce poate duce la „înecarea" eventualei structuri de benzi a probei. Pentru grosimi mici însă, mărimea αd scade mult și ca

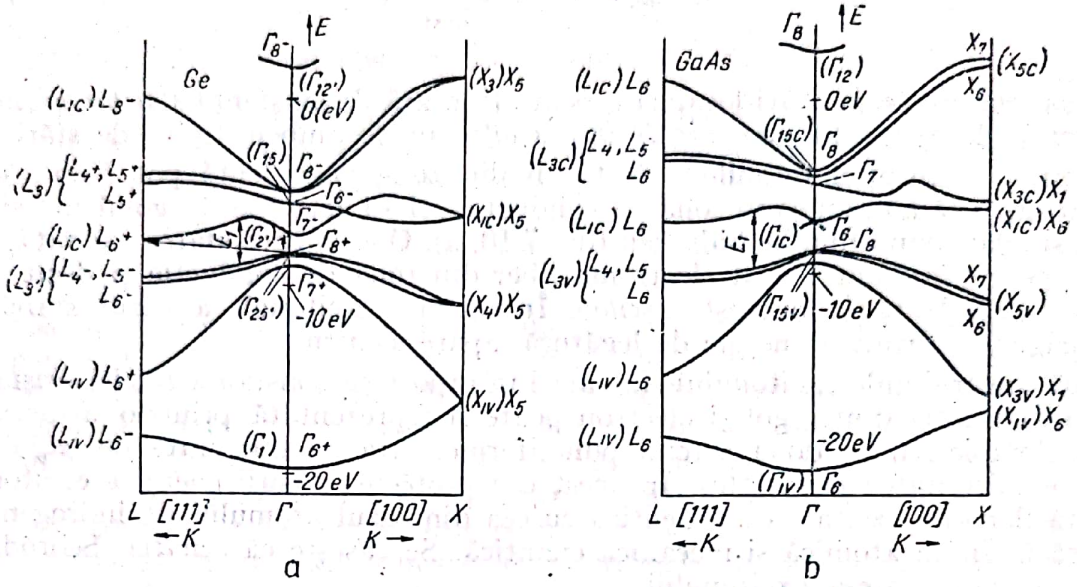


Fig. 7.8

atare studiul spectrelor de absorbție poate fi extins pînă departe în ultraviolet (pentru substanțele care au marginea de absorbție în vizibil sau în infraroșul apropiat). Acest fapt se observă foarte bine din figura 7.9, pentru straturile epitaxiale de germaniu de diferite grosimi [19, 20].

Absorbția pe stări localizate în zona interzisă este de asemenea caracteristică pentru semiconductori și dielectrici (cristale ionice). Electronii sau golurile situate

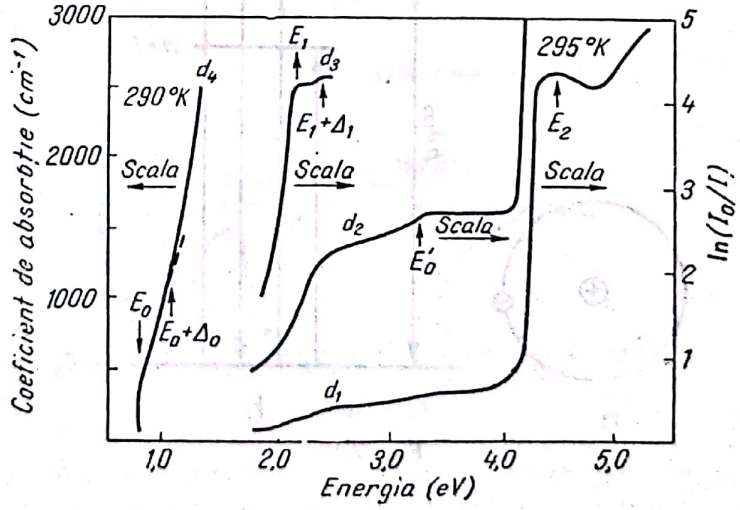


Fig. 7.9

în aceste stări pot absorbi fotoni, trecînd astfel în alte stări localizate sau în zona de conducție (cazul electronilor). Benzile de absorbție a luminii la aceste tranziții (ale purtătorilor din stările locale) se situează în apropierea marginii absorbției

fundamentale, în domeniul lungimilor de undă mici. Poziția acestor benzi se află printr-o formulă similară cu 7.2.10,

$$\lambda_{\text{st. loc.}} = \frac{1{,}24}{|E_{\text{loc}} - E_{\text{ext}}|}. \qquad 7.2.16$$

Absorbția optică pe stări localizate poate fi legată de existența *stărilor excitonice* (excitoni), de existența *nivelelor de impurități* sau de ambele tipuri de stări [23].

În urma absorbției fotonilor, electronii din zona de valență pot fi în așa fel excitați încît să nu ajungă în zona de conducție, ci să formeze cu golul un sistem legat, similar unui atom de hidrogen (fig. 7.10, a). O asemenea starea excitată, care are o energie mai mică decît electronul liber din zona de conducție și decît golul în zona de valență, se numește *exciton*. În exterior excitonul, a cărui stabilitate este asigurată printr-o energie de legătură, apare neutru.

Dacă dimensiunile excitonului sînt mari în raport cu constanta rețelei cristaline, atunci interacția dintre gol și electron poate fi reprezentată printr-o atracție de tip coulombian între două sarcini punctiforme, atracție micșorată de $\varepsilon\varepsilon_0$ ori, ε fiind permitivitatea cristalului. În acest caz problema găsirii energiei excitonului și a stărilor sale excitate este identică cu cea din cazul atomului de hidrogen, rezolvată în fizica atomică și mecanica cuantică. Se găsește că ecuația Schrödinger care descrie mișcarea excitonului,

$$\left[\frac{\hbar}{2m_r^*}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r}\right]\psi(r) = E\psi(r), \qquad 7.2.17$$

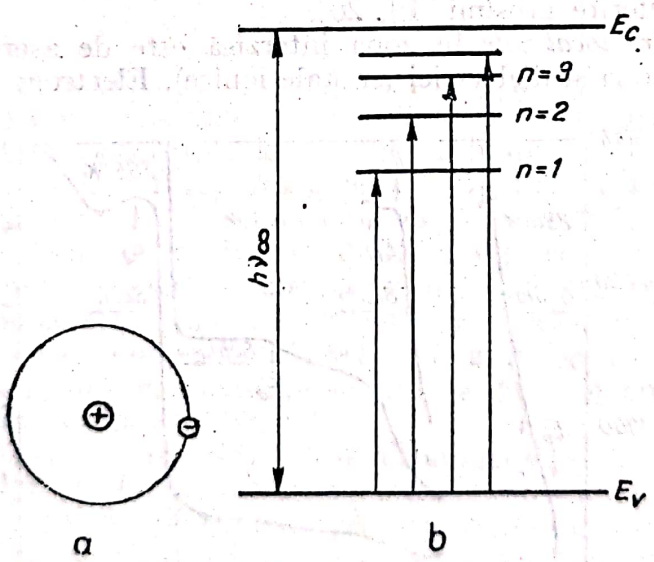


Fig. 7.10

are următoarele valori proprii pentru energia E, valori care, formează o serie hidrogenoidă [5],

$$E = -\frac{me^4}{32\hbar^2\pi^2\varepsilon^2\varepsilon_0^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{R'}{n^2}. \qquad 7.2.18$$

Scanned with OKEN Scanner

În relația 7.2.18' $R' = \frac{me^4}{32\hbar^2 n^2 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2}$ este o constantă, m_r^* masa redusă a golului și electronului, iar n numărul cuantic principal. Energia totală a excitonului va fi [5]

$$E_{excit} = \frac{\hbar^2 k_{excit}}{2M^*} - \frac{R'}{n^2}, \qquad 7.2.19$$

$M^* = m_n^* + m_p^*$ fiind masa efectivă a excitonului.

Dacă tranzițiile în stările excitonice sînt tranziții directe, din punctul $k = 0$ al zonei de valență, excitonul va fi caracterizat printr-o serie de linii (sau benzi înguste) de absorbție de tip hidrogenoid (fig. 7.10, b),

$$h\nu = h\nu_\infty - \frac{R'}{n^2} \simeq E_0\left(1 - \frac{R'}{n^2}\right) \quad n = 2, 3, 4 \ldots \qquad 7.2.20$$

Un exemplu de maxime de absorbție de tip excitonic este reprezentat în figura 7.11 pentru Cu_2O. Se observă că *peak*-urile de absorbție $n = 2$, $n = 4$ etc. se apropie din ce în ce mai mult unul de altul, ca în cazul atomilor hidrogenoizi [2].

Stările locale datorate impurităților pot fi create prin doparea corespunzătoare a cristalului. Impuritățile donoare și acceptoare sînt în general ionizate; ca atare ele nu pot absorbi lumina, dar la temperaturi joase, cînd ionizarea nu este completă [32], poate avea loc o absorbție pe impurități.

Sub acțiunea luminii, electronii trec de pe nivelele donoare în zona de conducție sau din zona de valență pe nivelele acceptoare. Oricum, energia necesară acestor tranziții este mai mică decît ΔE_0, de aceea *benzile de absorbție pe impurități* se află în domeniul lungimilor de undă mai mari decît cea corespunzătoare absorbției fundamentale.

În afară de stările fundamentale, impuritățile se pot afla pe stări excitate, energia nivelelor energetice excitate fiind dată de o formulă similară celei pentru atomii hidrogenoizi [3, 5],

$$E_a = -\frac{13{,}52}{2} Z^2 \left(\frac{m^*}{m}\right) \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad 7.2.21$$

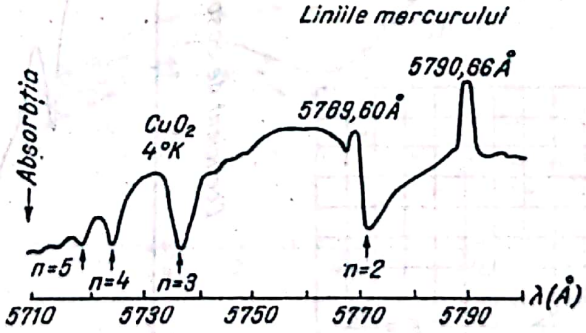


Fig. 7.11

Nivelele energetice ale impurităților în stare excitată sînt similare celor ale excitonilor, ceea ce face ca natura benzilor de absorbție din spectrele semiconductorilor și dielectricilor să fie greu de determinat. În plus, există spectre excitonice care nu au neapărat forma unei serii hidrogenoide, se extind și în domeniul lungimilor

[2] Analize teoretice și experimentale ale spectrelor excitonice în semiconductori și în cristalele ionice se găsesc în lucrările [23÷29], precum și în lucrările de sinteză [30, 31].

Scanned with OKEN Scanner

de undă mari (peste granița de absorbție), precum și spectre de impurități care se pot întinde departe în ultraviolet, peste marginea absorbției fundamentale. În figura 7.12 este dat spectrul de absorbție pe impurități de bor în siliciu.

Absorbția în rețeaua cristalină, se datorește interacției cîmpului electromagnetic al undei luminoase cu sarcinile mobile din nodurile rețelei cristaline. Acest tip de absorbție se întîlnește atît în cristalele ionice cît și în cele homeopolare. Deoarece interacția fonon-foton presupune conservarea energiei și impulsului, adică

$$\hbar\omega = \hbar\omega_f, \qquad 7.2.22$$

$$\hbar\eta = \hbar q, \qquad 7.2.23$$

η fiind impulsul fononului, iar q cel al fotonului, aceste legi de conservare sînt valabile numai în punctele de intersecție ale curbelor (pentru fononi, ramurile optică și acustică) și $\omega = cq$ (pentru undele luminoase). Întrucît ramura acustică nu se întretaie cu curba $\omega = cq$, rezultă că numai fononii optici determină o absorbție, în plus, la absorbție vor participa numai oscilațiile transversale ale fononilor optici [3]. Această absorbție de către vibrațiile rețelei are un caracter de rezonanță, cu mai multe peak-uri de absorbție situate în domeniul energiilor mici. Aceste maxime înguste se suprapun uneori peste absorbția provocată de purtătorii liberi, dar intensitatea și poziția lor nu este influențată de concentrația impurităților pînă la valori de cca 10^{18} cm^{-3}. Spectrul absorbției în rețea nu depinde de tipul și concentrațiile defectelor (pentru concentrații pînă la 10^{19} cm^{-3}), de unde se poate

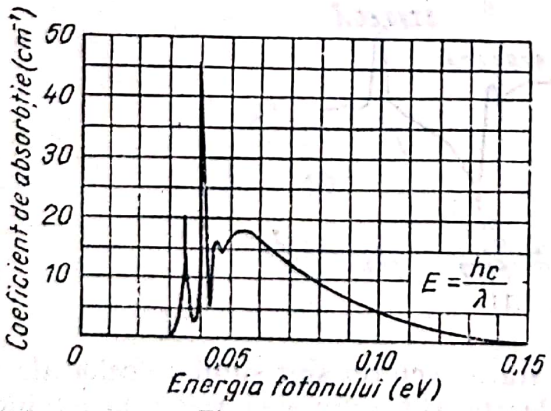


Fig. 7.12

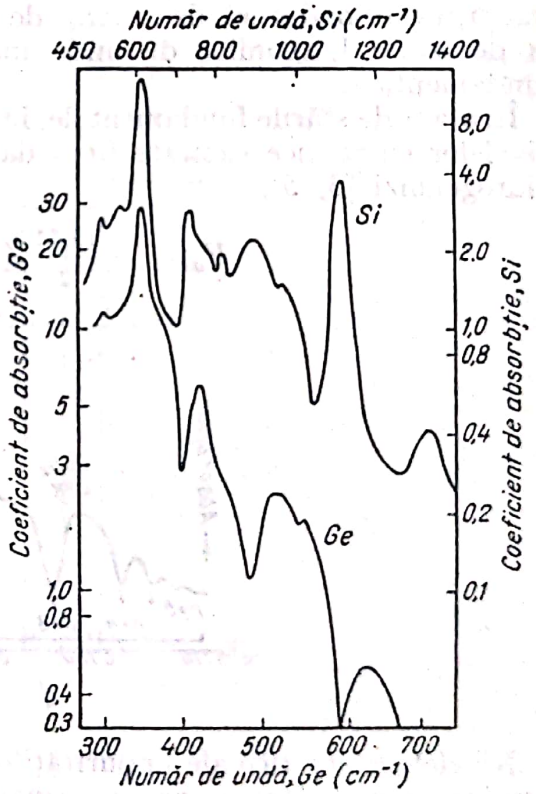


Fig. 7.13

trage concluzia că într-adevăr el se datorește rețelei. În figura 7.13 sînt reprezentate spectrele de absorbție în rețea la siliciu și germaniu [3 ÷ 6, 13]. Aceste spectre sînt situate în domeniul energiilor mici corespunzătoare numerelor de undă de

Scanned with OKEN Scanner

la 300 pînă la 700 cm^{-1} (33 ÷ 14 μ) pentru Ge și numerelor de la 500 pînă la 1400 cm^{-1} (20 ÷ 7 μ) pentru Si. Coeficientul α este mic atingînd valori abia de ordinul zecilor (fig. 7.13).

7.3. Rezultate experimentale privind reflexia și absorbția optică în straturile subțiri

7.3.1. *Elemente simple*

Constantele optice la straturile subțiri de Al, Mg și In au fost măsurate, prin metode uzuale, de către Hunter [34], Weiss [35], O'Bryan [36], Fabrie și Ramon [37] și alții. La aceste straturi metalice și, în general, la majoritatea straturilor studiate s-a măsurat de regulă indicele de refracție n, coeficientul de absorbție α (notat și cu k) și respectiv dependența acestora de lungimea de undă a luminii incidente. Dependențele $n(\lambda)$ și $\alpha(\lambda)$, determinate experimental, sînt de obicei tabelate sau reprezentate grafic. În figura 7.14 sînt redate, după Philip [38], spectrele $n(\lambda)$ și $\alpha(\lambda)$ pentru straturile subțiri de Au. Grosimea stratului este de 211 Å. Pentru comparație se dau și spectrele respective ale materialului masiv [38, 37]. Deși se observă unele diferențe mici (ale valorilor n și α) legate de particularitățile structurii (cristaline) a straturilor, de efectul de dimensiune etc., alura generală a curbelor este aceeași. În funcție de mărimea cristalitelor și ca atare și de grosimea straturilor, în unele cazuri se pot observa efecte de absorbție anomală, ceea ce indică totuși prezența unui efect de dimensiune și o influență a acestuia (e drept redusă) asupra proprietăților optice ale straturilor [35, 40, 41, 131 ÷ 136]. O dependență pronunțată a lui n și α de grosimea stratului a fost observată la Ag pentru grosimi mai mici de 100 Å [48] [3].

Straturile semiconductorilor atomici au fost studiate în multe lucrări mai ales în legătură cu diferitele aplicații ale acestora în diverse domenii. Cel mai bine au fost studiate spectrele de reflexie și absorbție la straturile de Ge și Si (obținute

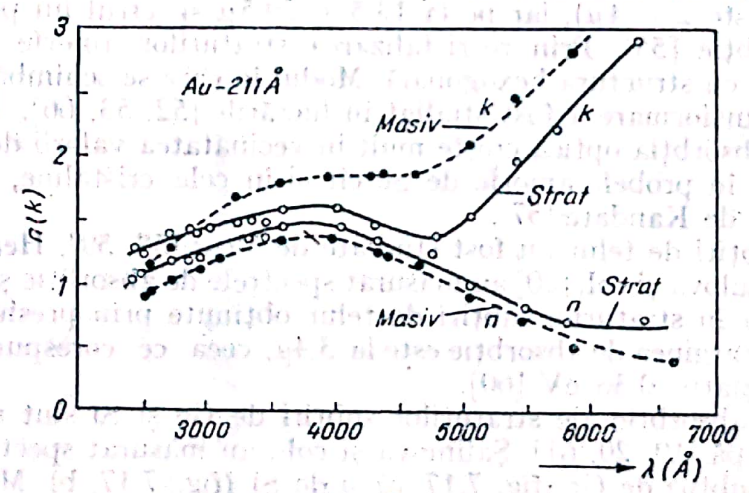


Fig. 7.14

prin diferite procedee) și, mai puțin, proprietățile optice ale altor semiconductori atomi (B, C, Se, Te, Sn). În figura 7.15 este reprezentată absorbția optică a straturilor subțiri de bor [49]. La diamantul de tip semiconductor a fost găsită o linie intensă (*peak*) de absorbție în infraroșu la $\lambda = 3{,}6$ μ [50, 51].

[3] Proprietățile optice, respectiv constantele optice n și α, au fost studiate și la alte multe straturi metalice cum sînt: Ag [38, 39, 43, 45], Al [43, 45], Au [42÷44], Cu [35, 43], Pb [46], Co, Fe, Ni [47], Be, Ca, Ce, La, Mg, Mn [36] etc.

Scanned with OKEN Scanner

Deși este unul dintre fotoconductorii cei mai vechi cunoscuți, proprietățile optice ale seleniului au fost puțin studiate. Absorbția în straturile amorfe de Se a fost studiată în lucrările [52 ÷ 54] (fig. 7.16). Straturile amorfe au fost obținute prin

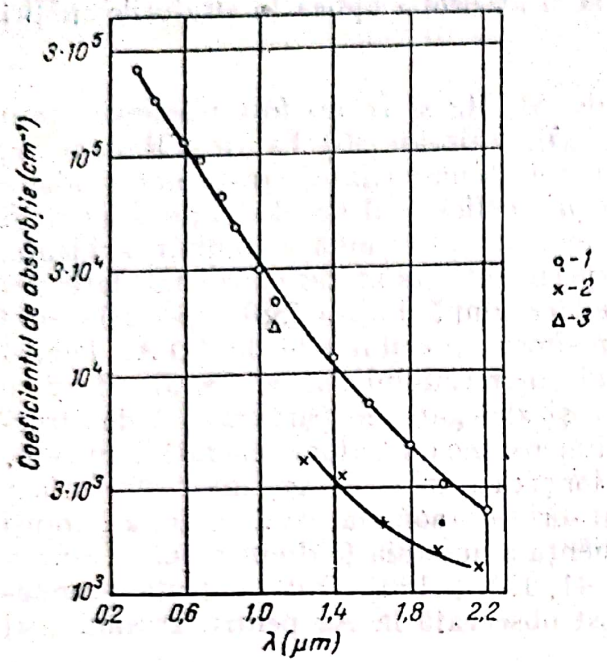


Fig. 7.15

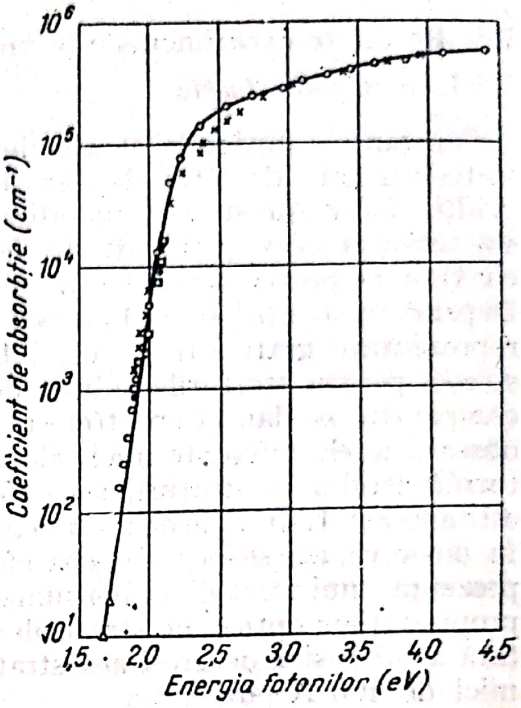


Fig. 7.16

evaporare termică și condensare în vid. Seleniul amorf are o mare transparență în infraroșu (peste $2 \div 4\mu$), iar pe la 13,5 și 20,5 μ spectrul lui prezintă benzi intense de absorbție [55]. Prin recristalizarea straturilor amorfe seleniul trece în seleniu cristalin cu structura hexagonală. Modul în care se schimbă spectrele optice prin această transformare a fost studiat în lucrările [52, 53, 66]. În aceste lucrări s-a stabilit că absorbția optică crește mult în vecinătatea valorii de 0,6μ. Spectrele de reflexie, atît în probele amorfe de Se cît și în cele cristaline, au fost studiate de Stuke [53] și de Kandare [57].

Straturile subțiri de telur au fost studiate de Moss [58, 59], Heavens [8] și alții. Mai recent Sandulova și col. [60] au măsurat spectrele de absorbție și reflexie, precum și fotoconducția în straturile subțiri de telur obținute prin presiune din topitură. S-a stabilit că marginea de absorbție este la 3,4μ, ceea ce corespunde unei lărgimi ΔE_0 de aproximativ 0,36 eV [60].

Spectrele de absorbție ale straturilor subțiri de Ge și Si sînt redate în figurile 7.7, a și 7.9, după [19, 20, 61]. Șalimova și col., au măsurat spectrele de absorbție ale straturilor subțiri de Ge (fig. 7.17, a) și de Si (fig. 7.17, b). Măsurările au fost făcute în infraroșu și în vizibil pentru straturi de diferite grosimi [80]. După cum s-a mai specificat în paragraful precedent, marginea (principală) absorbției fundamentale, atît la Si cît și la Ge, este determinată de tranzițiile indirecte (neverticale) în punctul $\Gamma(\boldsymbol{k} = 0)$ al zonelor energetice (fig. 7.8 a). Spectrele de absorbție în rețeaua de Ge și Si sînt reprezentate în figura 7.13 [3 ÷ 6, 13, 62]. În figura 7.18 este dat spectrul de absorbție pentru straturile subțiri de siliciu obținute prin evaporare în vid [63]. Marginea de absorbție a straturilor amorfe de germaniu a fost studiată în [64, 65], a straturilor amorfe de siliciu în [66, 67], iar cea a straturilor amorfe de bor în lucrarea [68].

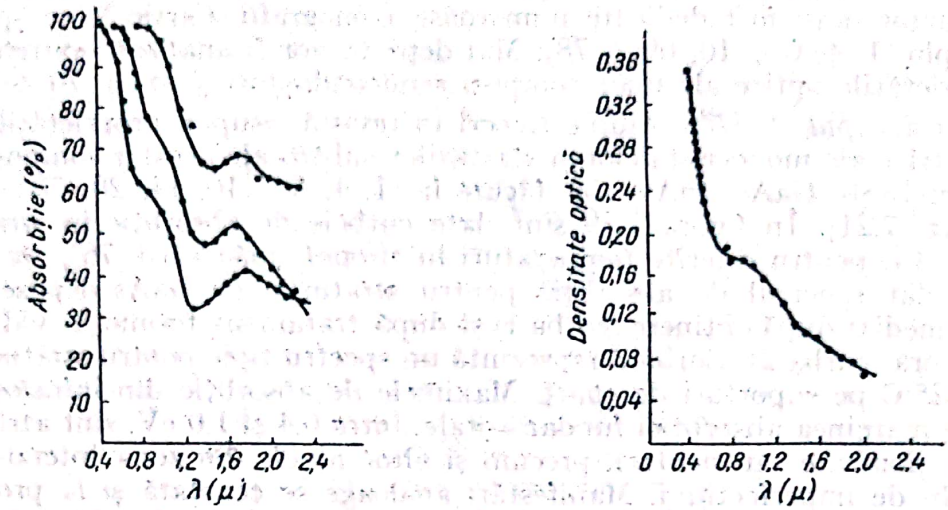


Fig. 7.17

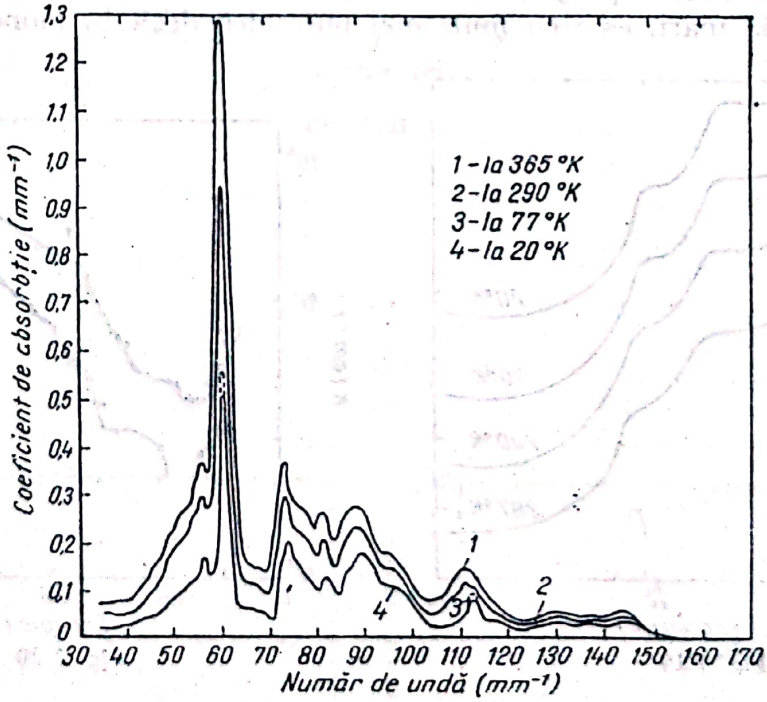


Fig. 7.18

Scanned with OKEN Scanner

7.3.2. *Compuși semiconductori și dielectrici*

Studiului reflexiei și absorbției optice în dielectrici (în special oxizi) și compuși semiconductori i-au fost dedicate numeroase monografii și articole de specialitate (de exemplu [1, 4, 6 ÷ 10, 69 ÷ 78]. Mai departe vor fi analizate extrem de succint proprietățile optice ale unor compuși semiconductori și oxizi [70 ÷ 78].

Compuși de tipul $A^{III}B^{V}$. Ample treceri în revistă asupra proprietăților optice și fotoelectrice ale monocristalelor și straturilor subțiri ale acestor compuși (în special pentru InSb, GaAs, InAs) sînt făcute în [1, 4, 6 ÷ 10, 14, 20, 70 ÷ 79] (fig. 7. 19 ÷ fig. 7.21]. În figura 7.19 sînt date curbele de absorbție în straturile de InSb de 0,3 μ, pentru diferite temperaturi în timpul măsurării [76], iar în figura 7.20 este dat spectrul de absorbție pentru straturile de GaAs depuse la $T_s = 250°C$, imediat după obținere (curba 1) și după tratament termic în vid la 400°C timp de o oră (curba 2). Curba 3 reprezintă un spectru tipic pentru straturi depuse la $T_s > 325°C$ pe suporturi de cuarț. Maximele de absorbție din infraroșu, aflate dincolo de marginea absorbției fundamentale, între 0,4 și 1,0 eV, sînt atribuite impurităților (ionizate sau neutre), precum și altor nivele din zona interzisă, create de exemplu de imperfecțiuni. Manifestări analoage se constată și la proprietățile electrice ale straturilor [81]. În figura 7.21 se dau spectrele de absorbție ale straturilor unor compuși $A^{III}B^{V}$, măsurate atît la temperatura camerei (fig. 7.21, a), cît și la temperatura azotului lichid (fig. 7.21, b) [20].

În figura 7.22 sînt redate, după Potter [82], spectrele de transmisie și respectiv de reflexie pentru straturile subțiri de InSb obținute prin metoda celor trei temperaturi, pe suporturi foarte subțiri (pentru a nu absorbi prea mult) de sticlă. După cum au arătat experiențele, absorbția în straturi subțiri de InAs, pentru lungimi de undă mari, este cu mult mai puternică decît în monocristalul masiv

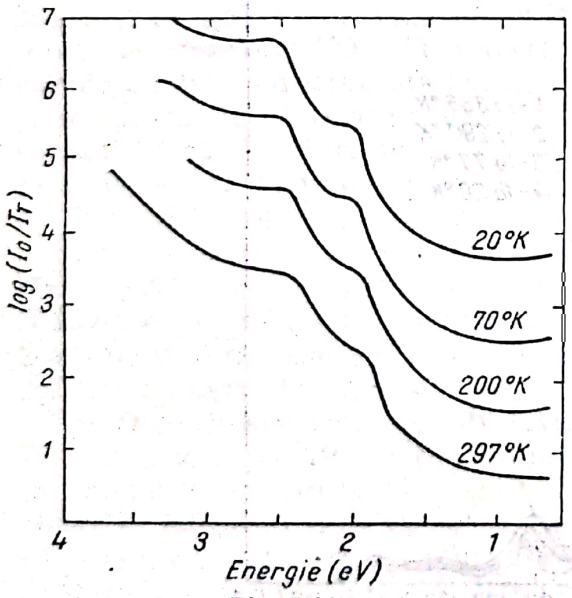


Fig. 7.19

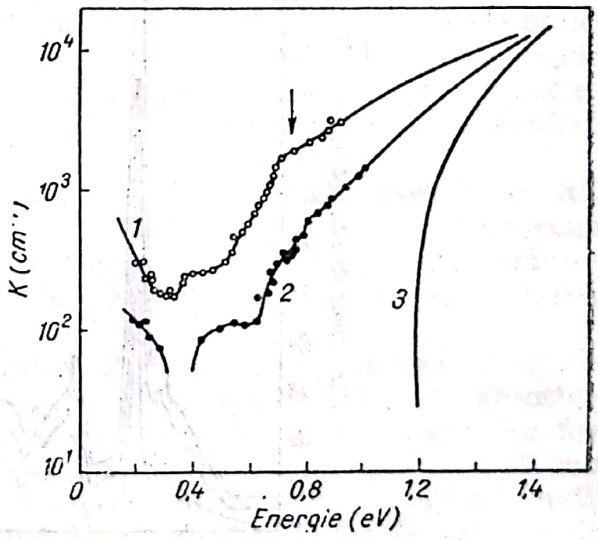


Fig. 7.20

[82]. După părerea noastră însă este posibil ca rezultatele măsurărilor făcute de Potter să fie afectate de absorbția suplimentară pe care o introduce suportul de sticlă pentru λ de peste 2 ÷ 3 μ (în cazul cînd s-au folosit mereu suporturi de sticlă).

Scanned with OKEN Scanner

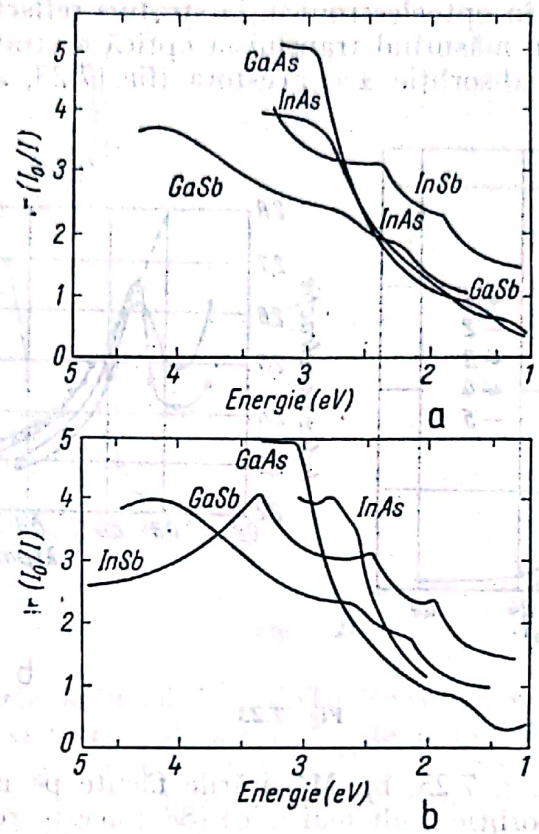


Fig. 7.21

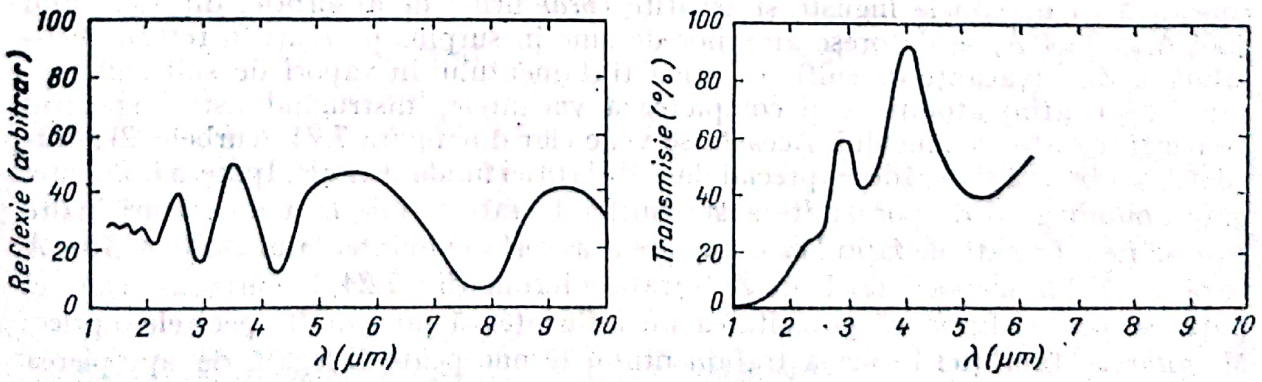


Fig. 7.22

Scanned with OKEN Scanner

Compuşi $A^{II}B^{VI}$. Din această clasă cele mai studiate materiale sînt ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, ZnTe şi CdTe. Mai puţin studiate sînt proprietăţile optice ale straturilor de HgTe, HgSe, CdO, ZnO.

Sulfura de zinc (ZnS) este utilizată în construcţia straturilor luminofore, la celule electroluminescente, în optoelectronică, la straturi reflectante etc. (v. cap. 10), [83 — 85]. Hall şi Coogan măsurînd transmisia optică a straturilor de ZnS au determinat coeficientul de absorbţie α al acestora (fig. 7.23, a) [86, 87], precum şi

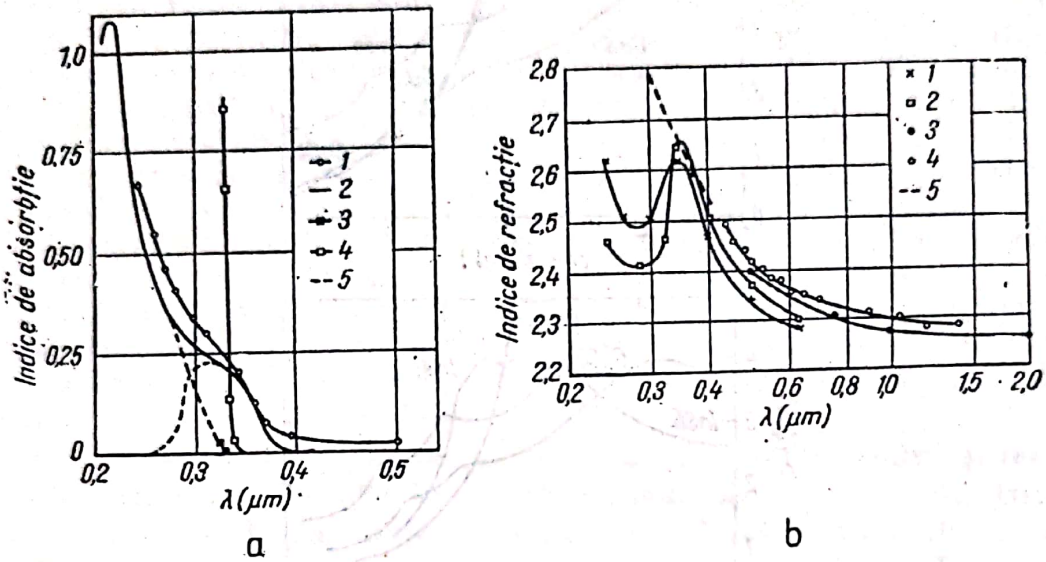


Fig. 7.23

indicele de refracţie n (fig. 7.23, b). Măsurările făcute pe monocristalele de ZnS au înregistrat însă o absorbţie mult mai mică [88]; aceste rezultate sînt şi ele incluse în figura 7.23 (curba 3). Marginea de absorbţie corespunzătoare monocristalelor de ZnS este deci situată la 3,58 eV [88], pe cînd pentru straturi subţiri ea pare să fie situată mult mai departe, în ultraviolet [85 ÷ 87]. Rezultate similare au fost obţinute pentru straturile de ZnS şi de către Şalimova şi Morozova, care au studiat mult dependenţa structurii de maxime de absorbţie în domeniul 3000 ÷ 3400 Å [89 ÷ 93]. În figura 7.24 sînt redate maximele de absorbţie obţinute la straturile de ZnS tratate termic în vapori de sulf la 800 ÷ 980°C timp de 10 ÷ 30 min. Grosimea straturilor, de ordinul a 0,5 μ, rămînea practic constantă în timpul tratamentelor. Scopul experienţelor era de a arăta influenţa impurităţilor nestoechiometrice asupra structurii spectrului de absorbţie. Autorii 89 ÷ 93 consideră că maximele înguste şi ascuţite (*peak*-urile) de absorbţie, din domeniul 3000 Å ÷ 3300 Å, se datoresc atomilor de zinc în surplus prezenţi în reţeaua cristalină a ZnS (vacanţe de sulf). În urma tratamentului în vapori de sulf sub presiune (~6 atm) atomii de S completează vacanţele, distrugînd astfel spectrul de benzi înguste ale zincului. Aceasta se vede clar din figura 7.24 (curbele 2); totodată, se observă şi o scădere apreciabilă a absorbţiei fundamentale. Ipoteza influenţei unui anumit grad de porozitate a straturilor tratate termic la temperaturi înalte pare să fie infirmată de faptul că o mişcare a absorbţiei în intervalul 3200 ÷ 3400 Å se observă şi la monocristalele de ZnS tratate termic (fig. 7.24, b, curba 2), sau cel puţin se poate afirma că porozitatea nu influenţează prea mult spectrele optice. Micşorarea absorbţiei în urma tratamentului termic poate fi legată de apropierea de compoziţia stoechiometrică.

Scanned with OKEN Scanner

Pe de altă parte Gross [94] și alți cercetători atribuie aceste *peak*-uri tranzițiilor directe pe nivelele excitonice ale rețelei. Șalimova și Morozova arată însă că este greu ca aceste maxime să se integreze într-o schemă excitonică, în schimb sînt în concordanță perfectă cu modelul energetic al atomilor de zinc [89, 90]. După cum

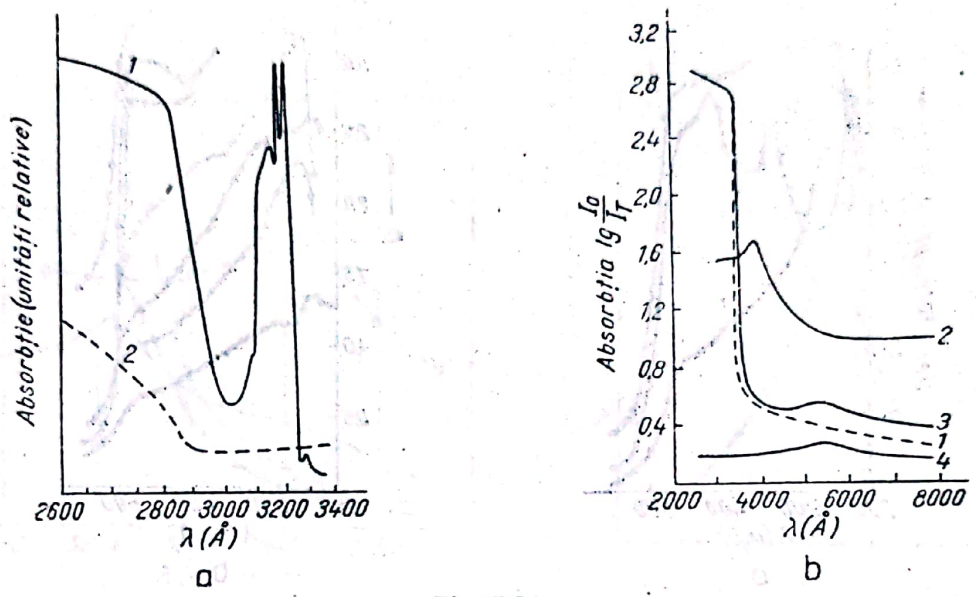


Fig. 7.24

se va arăta mai departe, în cazul CdS, ZnTe, ZnSe etc. se poate presupune situația de mijloc în care se ia în considerare influența impurităților asupra spectrelor de tip excitonic [22]. Morozova și Șalimova [93], de asemenea, consideră că absorbția puternică a ZnS în intervalul 3000 ÷ 3300 Å, datorită tranzițiilor indirecte între zone, este puternic influențată (amplificată) de atomii nestoechiometrici care favorizează aceste tipuri de tranziții [4].

Șalimova și col. au studiat mult și proprietățile optice și fotoelectrice ale straturilor subțiri de CdS, CdTe, ZnSe, SnSe etc. [98 ÷ 107]. În ceea ce privește CdS, Pirogova și Șalimova fac aceleași considerații ca în cazul ZnS, obținînd structura maximelor de absorbție din regiunea absorbției fundamentale (fig. 7.25) a atomilor nestoechiometrici de Cd care există totdeauna în straturile de CdS cît și în monocristale [104, 109]. Straturi cu o cantitate mai mare de Cd se obțin pentru temperaturi mai joase ale suportului (20 ÷ 50°C); în aceste straturi se observă trei maxime largi, la 2300 Å, 3200 Å și respectiv 4200 Å (fig. 7.25, a, curba 2). Prezența și intensitatea maximelor de la 3200 și 4200 Å sînt puternic influențate de cantitatea de Cd din strat, condiționată în primul rînd de temperatura suportului, pe cînd maximul de la 2300 Å nu este influențat nici chiar de tratamente termice speciale (în vapori de S sau Cd). Aceste constatări i-au făcut pe unii autori [90 ÷ 104, 106] să atribuie maximul de la $\lambda = 2300$ Å, absorbției fundamentale în CdS, corespunzătoare tranzițiilor optice directe în structura energetică a CdS. Energia de activare a acestor tranziții este de 5,3 eV. Marginea de absorbție întîlnită în intervalul 4900 ÷ 5100 Å poate fi atribuită, după părerea noastră, tranzi-

[4] Date despre variația spectrelor de absorbție ale straturilor de ZnS în funcție de grosimea probelor și dimensiunile cristalitelor se găsesc în lucrarea lui Gonella [97].

iilor indirecte, mai puțin probabile, fapt susținut de valoarea mai scăzută a absorbției în acest domeniu (fig. 7.25, a).

Studii amănunțite (Pirogova [104, 109] precum și Șalimova, Travina și alții [101 ÷ 103]) au pus în evidență un număr de 3 ÷ 6 *peak*-uri de absorbție în do-

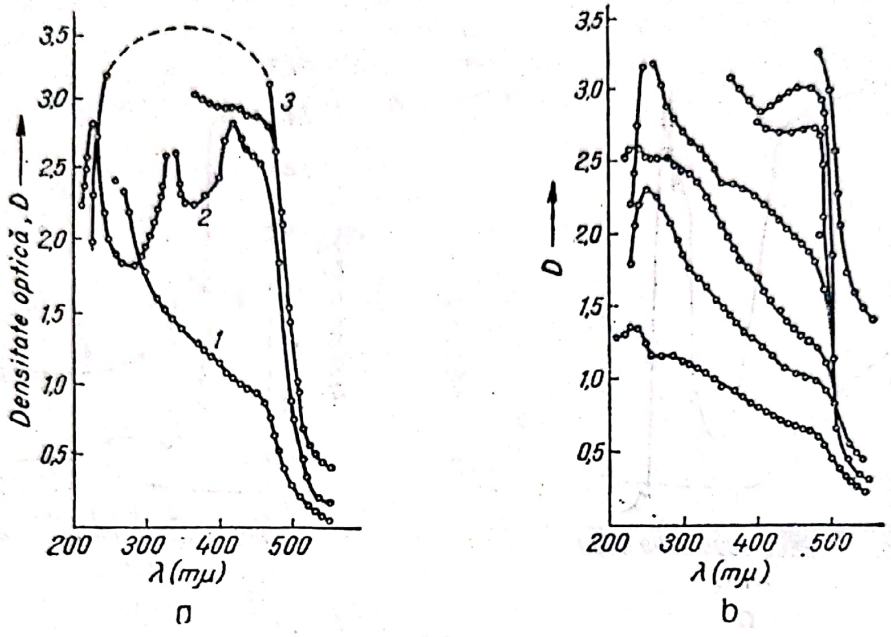


Fig. 7.25

meniul 4600 ÷ 5070 Å, adică în regiunea primei margini de absorbție în CdS (dată de tranzițiile indirecte). Dependența de temperatură a acestor spectre (fig. 7.26), faptul că absorbția în respectivul domeniu spectral nu depinde de grosimea pro-

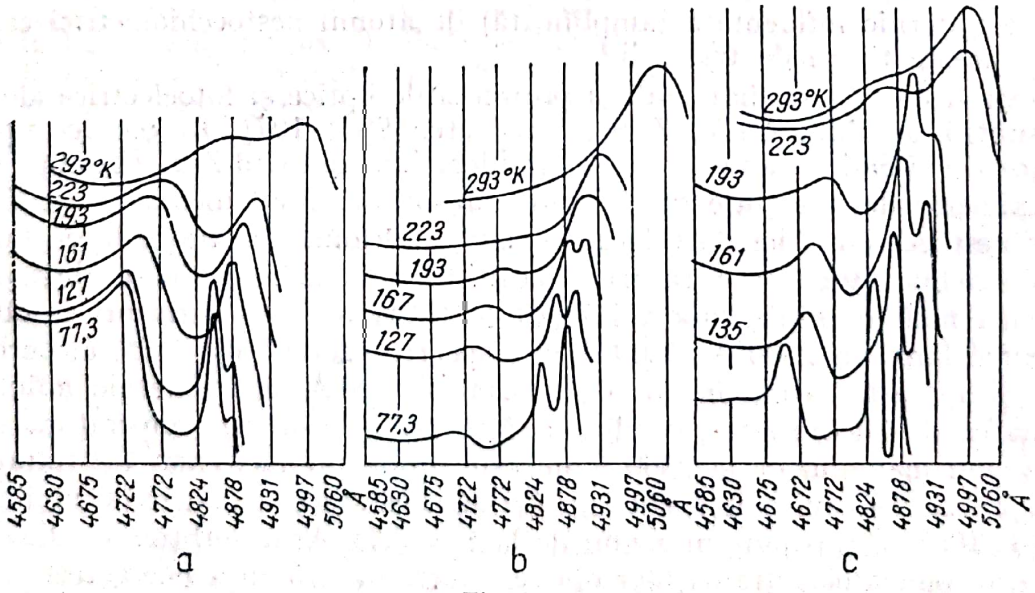


Fig. 7.26

belor, precum și alte considerente i-au făcut pe unii autori [104, 109] să le atribuie, cu toată certitudinea, atomilor de Cd (impuritate) în stare excitată (tranziții pe diferite stări ale atomului excitat). Pe de altă parte, ca și în cazul ZnS, ZnSe,

Scanned with OKEN Scanner

ZnTe etc., Gross și col. [110, 111], precum și alți cercetători (v. de ex. [1, 112]), consideră că aceste maxime se datoresc tranzițiilor pe stările excitonice în rețeaua cristalină.

După cum se vede, este foarte dificil să se stabilească natura maximelor de absorbție din regiunea absorbției fundamentale, problema rămînînd deschisă [5].

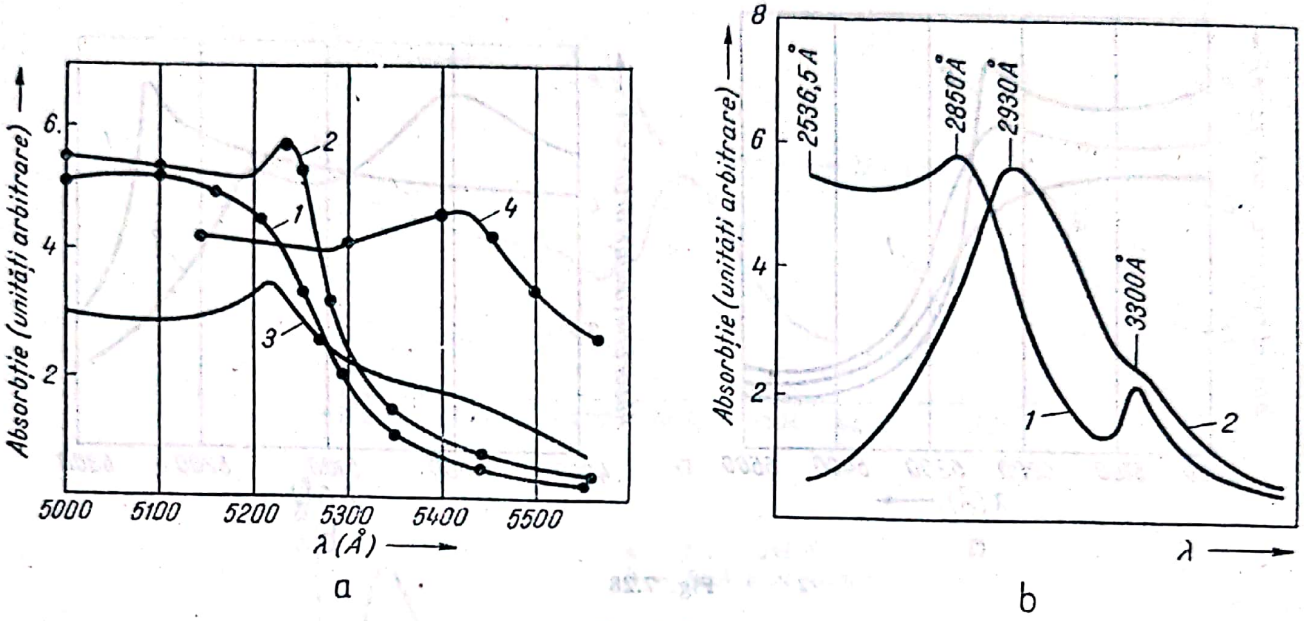


Fig. 7.27

În continuare vor fi analizate unele aspecte ale absorbției optice și reflexiei în straturile subțiri de ZnTe obținute în diferite condiții experimentale [107].

O structură complexă a spectrelor la ZnTe apare numai în cazul probelor obținute pe suporturi încălzite la peste 250 ÷ 300°C sau în urma tratamentelor termice în diferite medii (aer, zinc) (fig. 7.27 și 7.28).

Experiențele au arătat că maximele din ultraviolet (fig. 7.27, b) sînt puțin influențate de condițiile de obținere sau de tratament ale straturilor, pe cînd maximul situat la $\lambda = 5237$ Å din vizibil este puternic influențat de cantitatea de atomi de Zn din rețea (fig. 7.27 și fig. 7.28). În cazul probelor tratate în vapori de Zn la 600°C timp de 30 min, acest maxim se amplifică și devine foarte clar (fig. 7.28, a) și (fig. 7.27, a curba 2), pe cînd în urma tratamentului în vapori de Te acest maxim slăbește în intensitate sau chiar dispare (fig. 7.28 și fig. 7.28, a curba 3). Considerînd, ca și autorii [117, 118], că maximul de la $\lambda = 5237$ Å este datorat tranzițiilor în stările excitonice, atunci prezența neîndoielnică a impurităților de Zn va influența direct aceste tranziții ducînd la lărgirea acestui maxim. Experiențele (vezi mai sus), au arătat că, într-adevăr, cu creșterea cantității de Zn în rețeaua de ZnTe, se constată lărgirea și amplificarea maximului $\lambda = 5237$ Å considerat de natură excitonică [32]. În ceea ce privește maximele din ultraviolet, situate la 2850 Å și respectiv 3300 Å, Cardona și al. [119, 120] consideră că ele se datoresc tranzițiilor din două subzone de valență în zona de conducție în punctul L al

[5] La dificultatea separării maximelor excitonice de cele de impurități se referă și E. J. Johnson [113] în cazul compușilor semiconductori $A^{III}B^{V}$, precum și Spînulescu [22]. O asemenea situație poate fi întîlnită și în cazul ZnSe, ZnTe, CdTe etc. [22, 107, 108, 114÷116].

zonelor Brillouin (spațiul k). În figura 7.29 este dat spectrul de absorbție al straturilor de ZnTe determinat la temperatura camerei (293°K). Se observă prezența a două margini de absorbție, la fel ca în cazul Ge, Si, GaAs, InSb, CdS etc. [20, 21, 93]. Ca și în cazul CdS sau ZnS [89 ÷ 94, 98, 104, 109], se poate presupune că marginea din ultraviolet (~ 3500 ÷ 3800 Å) se datorește tranzițiilor directe,

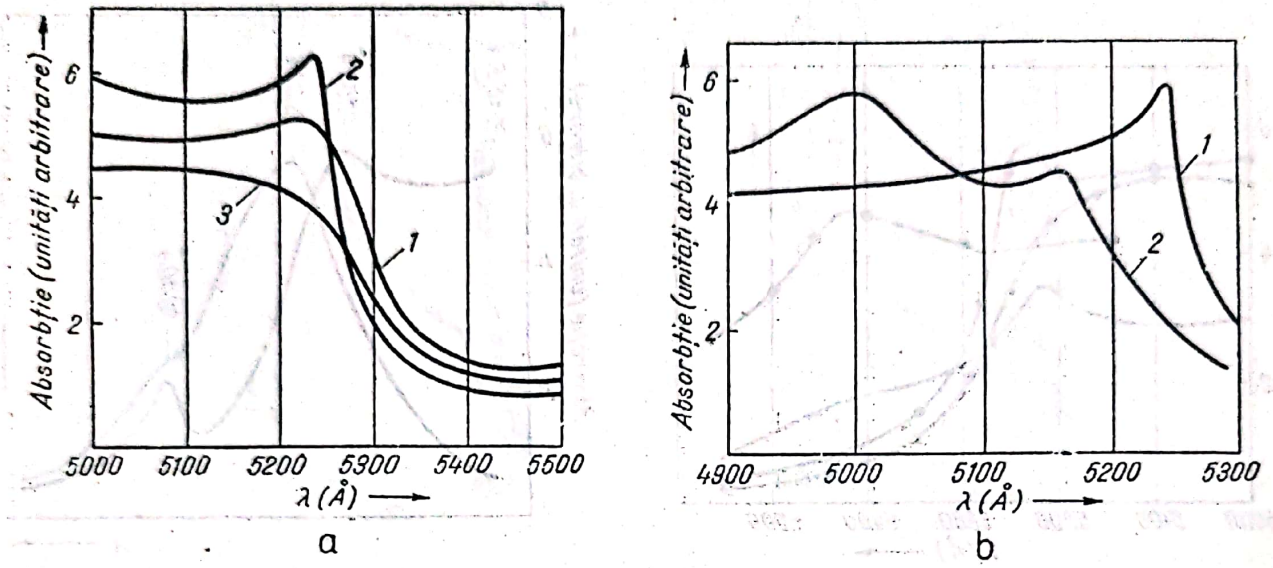


Fig. 7.28

pe cînd cea din vizibil (~ 5300 Å) se datorește tranzițiilor indirecte a căror probabilitate crește (crește absorbția, apare maximul la $\lambda = 5237$ Å) în urma creșterii cantității de Zn (impuritate), întocmai ca la ZnS [93], siliciu [121, 122] etc.

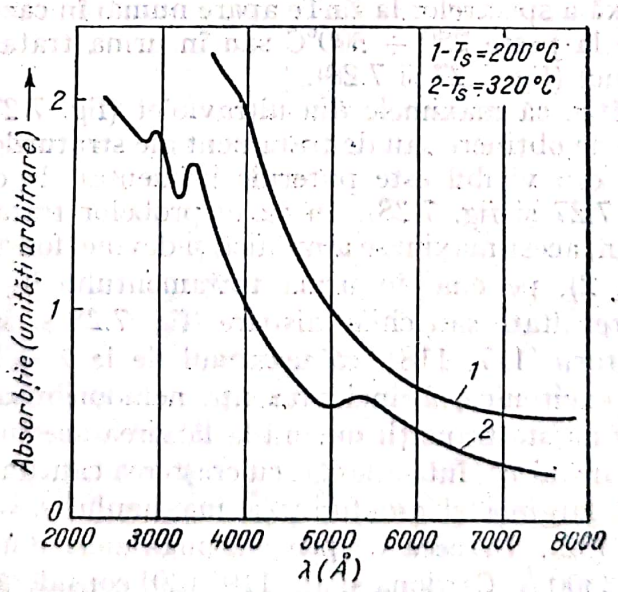


Fig. 7.29

Dima [108, 115, 116] a studiat mult absorbția optică și fotoconductibilitatea straturilor subțiri de ZnSe obținute prin evaporare termică în vid. În figura 7.30 sînt redate spectrele de absorbție și reflexie găsite pentru respectivele straturi,

Scanned with OKEN Scanner

în care se observă trei maxime situate la $\lambda = 4427$ Å, $\lambda = 4408$ Å și respectiv $\lambda = 4360$ Å, în jurul marginii absorbției fundamentale. În acord cu rezultatele altor cercetători [20, 149, 150] și luînd în considerare o interpretare proprie, Dima atribuie respectivele maxime tranzițiilor în stările excitonice $n = 1, 2, 3$ în rețeaua

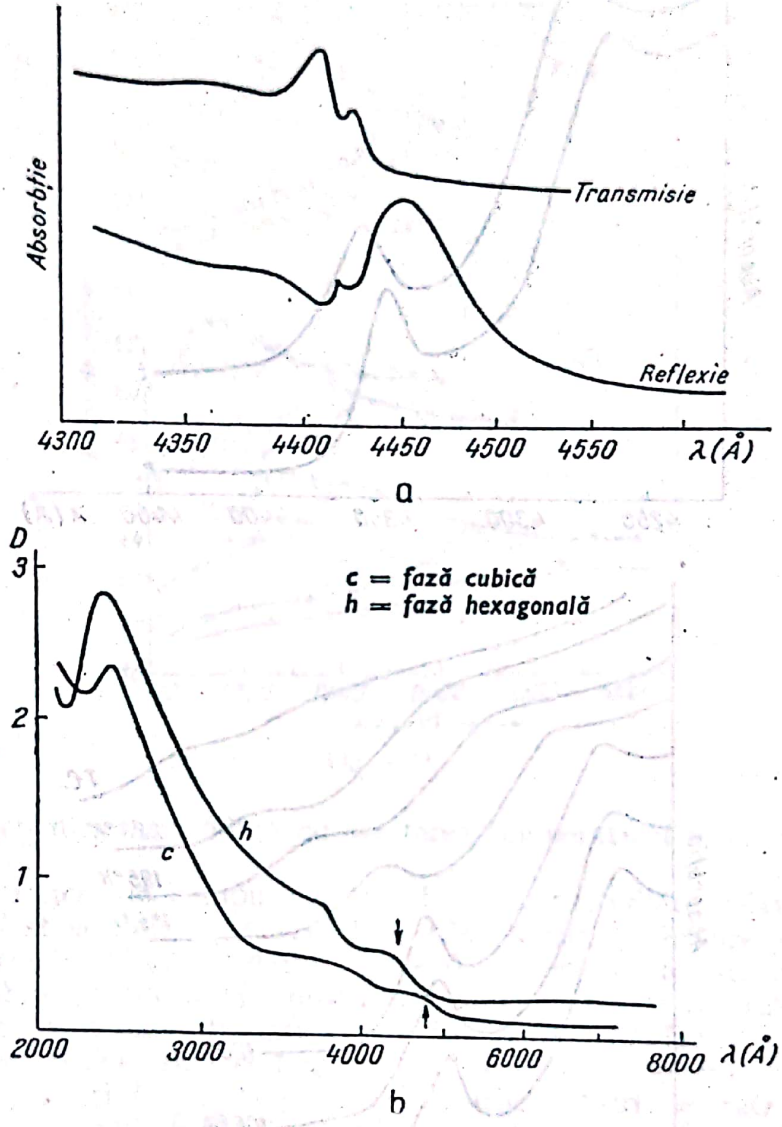


Fig. 7.30

cristalină a ZnSe [116]. Dima consideră de asemenea că interacția excitonului cu defectele (impuritățile) din rețea poate duce la scurtarea vieții medii în starea $n = 1$, ceea ce provoacă lărgirea maximului corespunzător lui $\lambda = 4427$ Å (fig. 7.30, a) În figura 7.30, b se mai observă și prezența celei de-a doua margini de absorbție, situată în intervalul 2900 ÷ 3200 Å, precum și existența unui maxim pronunțat de absorbție în ultraviolet ($\lambda = 2300$ Å) similar celor de la ZnS, CdS, ZnTe etc. În figura 7.31, a sînt redate spectrele de absorbție (t) și reflexie (r) pentru straturile cu structură hexagonală de ZnSe, iar în figura 7.31, b este ilustrată dependența de temperatură a acestor maxime [108, 115, 116]. Este de notat faptul că studiul absorbției optice în domeniul absorbției fundamentale a straturilor subțiri hexagonale de ZnSe a fost făcut pentru prima dată de Dima [108, 15, 16].

Alți compuși semiconductori, oxizi, dielectrici etc. Există încă mulți compuși și aliaje metalice și semiconductoare, care prezintă interesante proprietăți optice și mai ales fotoelectrice, dar tratarea lor exhaustivă ar ocupa un spațiu prea mare

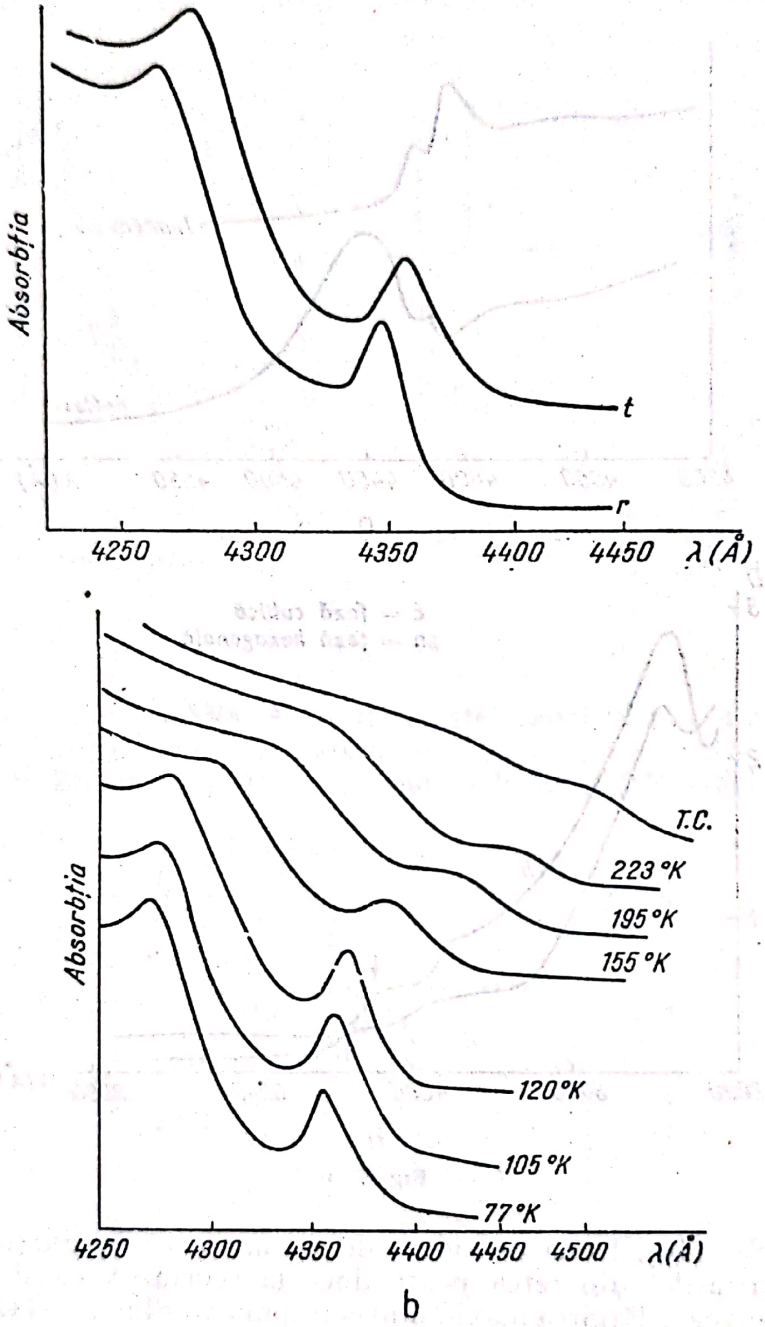


Fig. 7.31

în această lucrare[6]. De aceea aici ne vom limita la a menționa doar unele proprietăți ale straturilor compușilor de tipul A^{VI} B^{VI}, a unor materiale amorfe, precum și ale unor oxizi mai importanți.

[6] Cititorii interesați sînt îndrumați spre literatura de specialitate și în special lucrările [1÷13, 18, 21, 30, 70÷72, 123÷125].

În figura 7.32 sînt redate , după Zemel și col., dependența indicelui de refracție în funcție de energia fotonilor incidenți, la straturile epitaxiale de PbS, PbSe și PbTe la 77°, 360° și respectiv 373°K [126]. După cum se vede, fiecare substanță prezintă un important maxim la marginea absorbției fundamentale, care se depla-

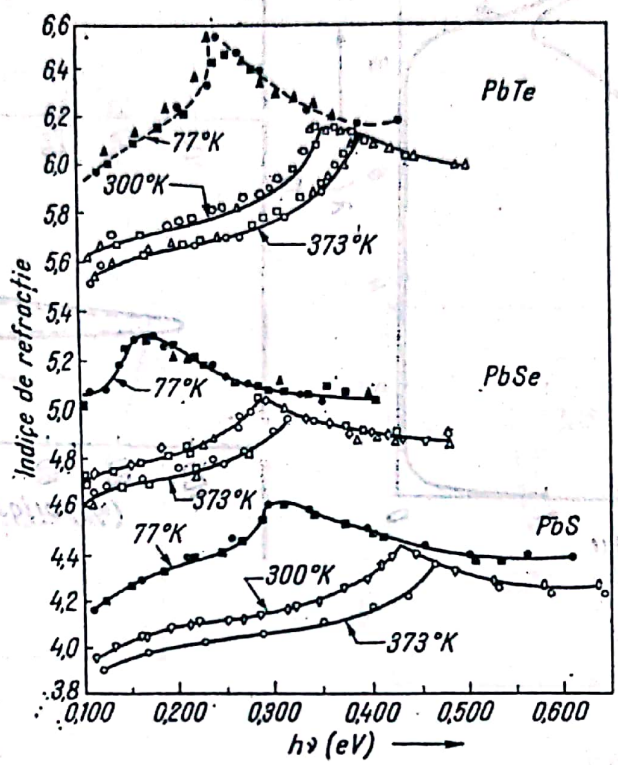


Fig. 7.32

sează spre energii mai mari odată cu creșterea temperaturii la care se fac măsurările[7].

Proprietățile optice ale compușilor amorfi au fost studiate relativ puțin. Mai sistematice au fost studiile pe GeTe [127, 128], GeSe și GeSbSe [129], $AsTe_2Si$ [130] etc. În figura 7.33 sînt redate curbele de absorbție ale straturilor de GeSe și respectiv GeSbSe, măsurate la temperatura camerei (~300°K) [129].

Dintre oxizi, cei mai mult studiați au fost SiO [137], SiO_2 [138], TiO_2[139], Al_2O_3 [140], Ta_2O_5 [141], CdO, InO și Fe_2O_3 [142]. În figura 7.34 sînt reprezentate dependențele $n = f_1(\lambda)$ și $\bar{k} = f_2(\lambda)$ pentru straturile subțiri de SiO obținute prin evaporare termică în vid, $\bar{k}$ fiind indicele de absorbție (coeficientul de extincție) legat de coeficientul de absorbție α prin relația (v. 7.1.24)

$$\alpha = \frac{4\pi\bar{k}}{\lambda}. \qquad 7.3.1.$$

Proprietățile optice ale straturilor de SiO_2 obținute prin metoda evaporării cu fascicul electronic au fost studiate de Aivazov [222]. În figura 7.34, b se dau spectrele de absorbție în infraroșu pentru asemenea straturi. Se deosebesc două maxime principale, la 805 cm^{-1} și 1090 cm^{-1}, caracteristice legăturii Si—O, precum și un maxim la ~3400 cm^{-1} datorat absorbției apei în stratul legat de cel de la

[7] Unele proprietăți optice ale straturilor subțiri de Ga_2Se_3 au fost studiate în lucrarea [221], iar cele ale straturilor subțiri din sistemele ZnSe — CdSe și ZnTe — CdTe, în lucrarea [224].

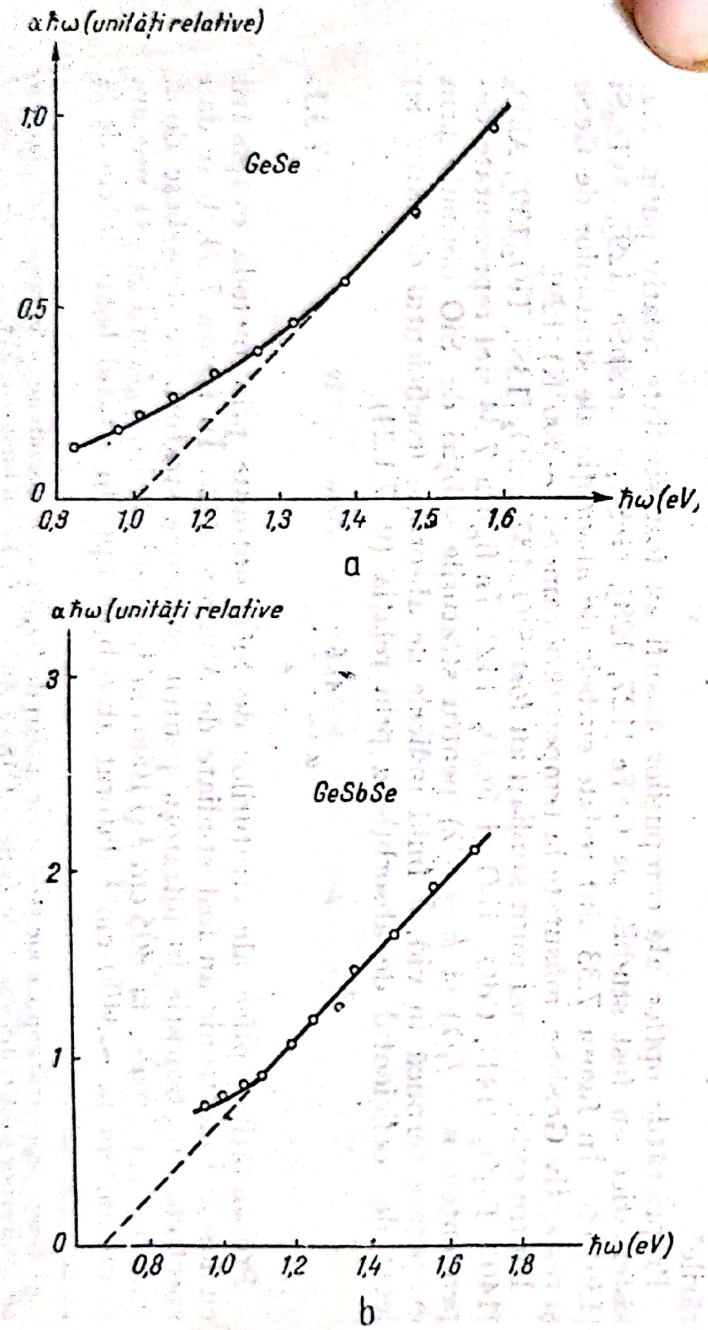


Fig. 7.33

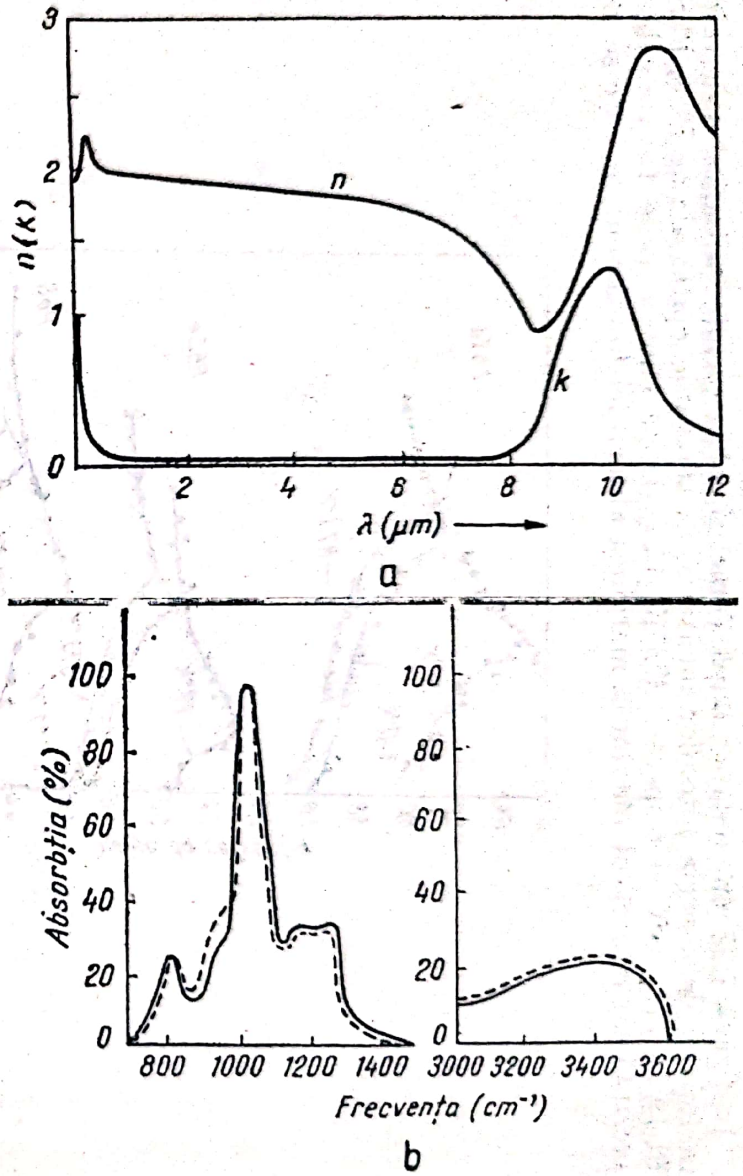


Fig. 7.34

suprafața probei. După șase luni de păstrare a probelor în condiții normale, spectrele de absorbție (reprezentate acum prin curbele punctate) aproape că nu s-au modificat; se observă totuși intensificarea maximului (slab) de 930 cm^{-1} datorat existenței grupării Si—OH, care dispare în urma unui tratament termic în vid ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$ torr) timp de o oră, la 350°C [222].

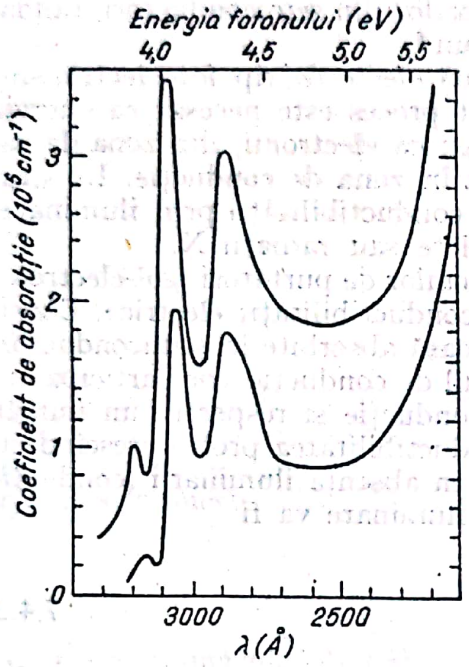


Fig. 7.35

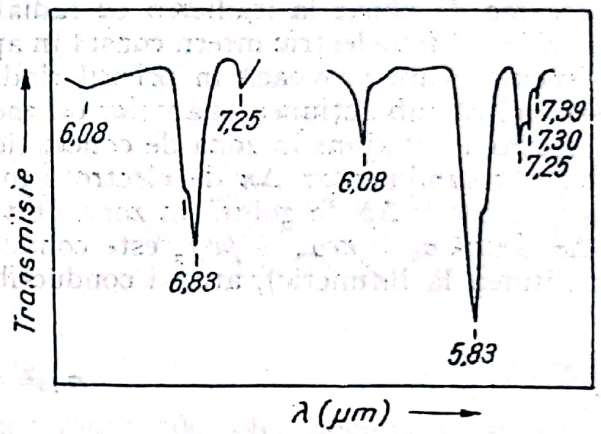


Fig. 7.36

Absorbția optică în straturile de BaO este redată, după Zollweg, în figura 7.35 [151]. Cele trei maxime de absorbție observate sînt similare celor ale monocristalului [152] și sînt atribuite excitonilor formați în urma interacției spin-orbită, conform modelului lui Overhauser [153].

Pentru diferite aplicații în optică se folosesc și alte categorii de straturi dielectrice, cum sînt cele de CeO_2 [143], Na_3AlF_6 (criolit) [144], LiF [145], CaF_2 și NaF [146], MgF_2 [147], polietilenă [148] etc. În figura 7.36 se dau spectrele tipice de absorbție (transmisie) pentru straturile subțiri de polietilenă obținute de Luff și White prin evaporare termică în vid [148].

7.4. Fenomene fotoelectrice în straturile subțiri

7.4.1. *Considerații generale asupra fotoconductibilității corpurilor solide*

În corpul solid se pot observa patru tipuri principale de fenomene fotoelectrice: *efect fotoelectric extern*, *efect fotoelectric intern*, *efect fotomagnetic* și *efect fotovoltaic* (inclusiv *efectul Dember*).

În metale se manifestă numai *efectul fotoelectric extern*. După cum se știe, în acest proces se eliberează electroni dintr-un corp solid (metal, semiconductor) sub acțiunea radiațiilor luminoase în special a celor de energie mare (din ultraviolet). Pentru aceasta trebuie ca energia $h\nu$ a cuantelor de lumină să fie mai mare decît

lucrul de extracție $L_{ex} = eU_{ex}$. În acest caz ($h\nu > L_{ex}$), electronii capătă energia cinetică

$$E = \frac{mv^2}{2} = h\nu - eU_{ex}. \qquad 7.4.1$$

Efectul fotoelectric extern este folosit în construcția tuburilor fotoelectronice necesare în automatizări. În cazul folosirii fotocatozilor din semiconductori, randamentul tuburilor fotoelectronice este mult mai bun [8].

Efectul fotoelectric intern, precum și celelalte două efecte de tip fotoelectric sînt proprii semiconductorilor și dielectricilor. În acest proces este necesar ca energia radiațiilor incidente să fie suficient de mare pentru ca electronii, din zona de valență sau de pe nivelele de impurități, să treacă în zona de conducție. La straturile dielectrice efectul fotoconductor (creșterea conductibilității prin iluminare) are loc de obicei la iradierea cu radiații ultraviolete sau radiații X.

Efectul fotoelectric intern constă în apariția perechilor de purtători (gol-electron), fenomen care provoacă în primul rînd creșterea conductibilității electrice. Considerînd că sub acțiunea cuantelor de energie luminoasă absorbite în semiconductor, electronii au ajuns în zona de conducție, în procesul de conducție vor participa un număr suplimentar Δn de electroni în zona de conducție și respectiv un număr suplimentar Δp de goluri, în zona de valență, conductibilitatea probei crescînd cu $\Delta\sigma$. Dacă $\sigma_0 = ne\mu_n + pe\mu_p$ este conductibilitatea în absența iluminării (conductibilitatea la întuneric), atunci conductibilitatea la iluminare va fi

$$\sigma_{il} = \sigma_0 + \Delta\sigma, \qquad 7.4.2$$

unde

$$\Delta\sigma = e(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p). \qquad 7.4.3$$

Termenul $\Delta\sigma$, notat uneori cu σ_f, se numește *fotoconductibilitate*.

În domeniul absorbției fundamentale numerele $\Delta n'$ și $\Delta p'$ de purtători generați în *unitatea de timp* sînt egale între ele și proporționale cu energia luminoasă absorbită în unitatea de volum și în unitatea de timp [2 ÷ 5, 32],

$$\Delta n' = \beta\alpha I = \Delta p', \qquad 7.4.4$$

α fiind coeficientul de absorbție, I intensitatea luminoasă, iar β un coeficient de proporționalitate numit *randament cuantic* (dacă I se măsoară în număr de cuante pe secundă). Randamentul cuantic indică numărul de perechi gol-electron format de o cuantă incidentă și, în principiu, ar trebui să fie egal sau cu 0, sau cu 1. Determinîndu-se experimental Δp și Δn s-a constatat că $\eta \lesssim 1$, de unde rezultă că sub acțiunea fotonului absorbit în semiconductor pot avea loc efecte secundare care, de exemplu, pot conduce la $\eta > 1$.

Dacă numărul de purtători crește prin iluminare și nu se presupune existența altui proces (recombinare, alt tip de generare a perechilor etc.), atunci, după un timp t, concentrațiile Δn și Δp vor fi

$$\Delta n = \Delta p = \beta\alpha It; \qquad 7.4.5$$

[8] O sinteză completă asupra fotocatozilor sub formă de straturi subțiri (semiconductoare) este făcută în lucrarea [154].

Scanned with OKEN Scanner

conform acestei relații, generarea de perechi ar trebui să crească nelimitat (fig. 7.37, curba 1). Experiența însă arată că mărimile Δn, Δp și $\Delta\sigma$ ajung la valori staționare (curba 2), deci pe lîngă *procesul de generare* are loc simultan și un *proces de recombinare* a purtătorilor, care, după un timp, ajung la un echilibru dinamic.

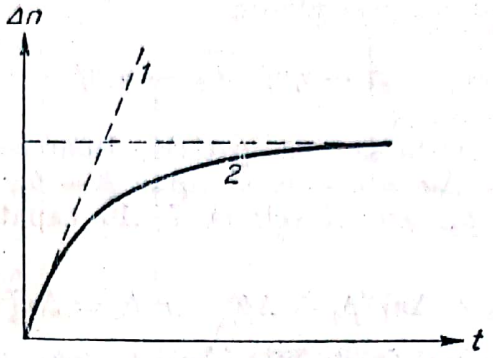


Fig. 7.37

Acest tip nu poate fi mai mare decît timpul τ, în care un tip de purtători există în stare liberă din momentul generării lor și pînă în momentul recombinării. Regimul staționar se stabilește după scurgerea acestui timp de existență a purtătorilor, care se numește *viață medie (timp de viață)*; ca atare relația 7.4.5 devine [124]

$$\Delta n_{st} = \beta\alpha I\tau_n \qquad 7.4.6$$

$$\Delta p_{st} = \beta\alpha I\tau_p. \qquad 7.4.7$$

Creșterea numărului de defecte în cristal, a impurităților etc., duce la creșterea numărului de *centre de recombinare*, deci la scăderea timpului de viață medie a purtătorilor, deși electroconductibilitatea nu scade în mod simțitor.

Recombinarea poate fi *directă* (trecerea electronului din zona de conducție direct în zona de valență) sau prin intermediul *centrelor locale* (capcane), situate în zona interzisă.

Întrucît recombinarea directă se face în urma „ciocnirii" gol-electron, aceste ciocniri vor avea loc cu atît mai des cu cît sînt mari concentrațiile p și n ale purtătorilor, deci numărul de purtători care se vor recombina într-o secundă este proporțional cu produsul $n\cdot p$, adică

$$-\frac{dn}{dt} = -\frac{dp}{dt} = \eta np. \qquad 7.4.8$$

Simultan cu recombinarea are loc continua generare pe cale termică a perechilor gol-electron. Fie g_0 numărul de perechi generate în unitatea de volum și în unitatea de timp. La echilibru concentrațiile n_0 și p_0 sînt constante, adică numărul de perechi generate este egal cu numărul de perechi care se recombină, factorul η de proporționalitate fiind același; în acest caz

$$g_0 = \eta n_0 p_0. \qquad 7.4.9$$

Cînd concentrația de purtători diferă de cea de echilibru, procesul de recombinare va fi mai intens decît generarea termică, deci numărul suplimentar de perechi care dispar într-o secundă, în unitatea de volum, va fi

$$-\left(\frac{dn}{dt}\right)_{rec.} = -\left(\frac{dp}{dt}\right)_{rec.} = \eta np - \eta n_0 p_0 = \eta\,(np - n_0 p_0). \qquad 7.4.10$$

Scanned with OKEN Scanner

Semnul minus arată că pentru $np \gg n_0p_0$ numărul de purtători scade deoarece predomină recombinarea; dacă $np \ll n_0p_0$, atunci predomină generarea termică.

Prin iluminare se generează într-o secundă g perechi, deci, ținînd seama de generarea termică, numărul total de perechi generate este $g_0 + g$; numărul de perechi care se recombină în acest timp va fi ηnp. Prin urmare variația concentrației în timp se va exprima prin relația

$$\frac{dn}{dt} = g + g_0 - \eta np = g - \eta(np - n_0p_0). \qquad 7.4.11$$

Cînd $\Delta n = \Delta p$, nu va exista sarcină spațială, deoarece $e(\Delta n - \Delta p) = 0$. Dacă se ține seama că de fapt $\Delta n = n - n_0$ și $\Delta p = p - p_0$, iar în cazul iluminărilor slabe $\Delta n \ll n_0$ și $\Delta p \ll p_0$, atunci relația 7.4.10 capătă o formă mai simplă. Astfel

$$np - n_0p_0 = (n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p) - n_0p_0 = \Delta n(n_0 + p_0) + (\Delta n)^2$$

Întrucît $\Delta n \ll n_0$, termenul foarte mic $(\Delta n)^2$ se poate neglija, deci $np - n_0p_0 \simeq \simeq \Delta n(n_0 + p_0)$, iar 7.4.10 devine

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{rec.} = -\eta(np - n_0p_0) \simeq -\eta(n_0 + p_0)\,\Delta n, \qquad 7.4.12$$

sau, înlocuind pe Δn,

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{rec.} = -\eta(n - n_0)(n_0 + p_0). \qquad 7.4.13$$

Notînd $\frac{1}{\tau} = \eta(n_0 + p_0)$, expresie care nu depinde de concentrația suplimentară Δn și care are dimensiunile inversului unui timp, relația 7.4.13 devine

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{rec.} = -\frac{n - n_0}{\tau}. \qquad 7.4.14$$

Dacă după atingerea valorii staționare $\Delta n_{st} = (n - n_0)_{st}$ iluminarea semiconductorului se întrerupe brusc, atunci variația concentrației purtătorilor în timp va fi descrisă de ecuația 7.4.14. Soluția acestei ecuații este de forma

$$\Delta n = Ce^{-\frac{t}{\tau}}. \qquad 7.4.15$$

La $t = 0$ (adică la momentul întreruperii iluminării) $(\Delta n)_{t=0} = (\Delta n)_{st}$ (fig. 7.37 și 7.38, b), deci $C = \Delta n_{st}$. Prin urmare

$$\Delta n = (\Delta n)_{st}\, e^{-\frac{t}{\tau}}. \qquad 7.4.16$$

Din 7.4.16 rezultă că în urma întreruperii iluminării concentrația de purtători, deci și fotocurentul, nu scad brusc ci după o lege exponențială, concluzie confirmată de experiență (fig. 7.36, b). Mărimea τ din relația 7.4.16, egală cu *viața medie* a purtătorilor, reprezintă aici timpul după care numărul de *purtători suplimentari (de neechilibru)* scade de $\simeq 2{,}7$ ori și, ca atare, poate fi determinat experimental (prin această metodă). Pentru Δn foarte mari (iluminare puternică) soluția 7.4.16 nu mai este corectă, deoarece τ din expresia $\frac{n - n_0}{\tau}$, va depinde și de $n \simeq \Delta n$.

Scanned with OKEN Scanner

Odată cu începerea iluminării, începe și generarea de perechi, în conformitate cu relația 7.4.5; în același timp începe și recombinarea. Deci, dacă se ține seama și de generarea termică, variația concentrației de purtători de neechilibru în unitatea

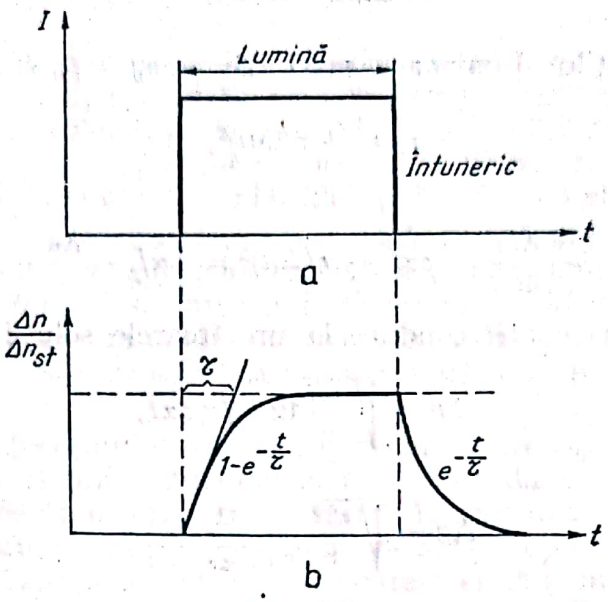


Fig. 7.38

de timp, $d(\Delta n)/dt$, va fi dată de diferența dintre viteza de generare și viteza de recombinare a purtătorilor

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = \beta\alpha I - r. \qquad 7.4.17$$

În termenul r s-a inclus și generarea de perechi pe cale termică, adică

$$r = \left(\frac{dn}{dt}\right)_{rec.} = \eta(np - n_0p_0) = \eta(n_0 + p_0 + \Delta n)\Delta n. \qquad 7.4.18$$

În cazul intensităților slabe, $\Delta n \ll n_0 + p_0$, se poate neglija Δn din paranteză, rezultînd

$$r \approx \eta(n_0 + p_0)\ \Delta n = \frac{\Delta n}{\tau}. \qquad 7.4.19$$

Atunci 7.4.17 devine

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = \beta\alpha I - \frac{\Delta n}{\tau}, \qquad 7.4.20$$

soluția, cu condiția inițială $\Delta n = 0$, la $t = 0$, fiind

$$\Delta n = \tau\beta\alpha I\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \qquad 7.4.21$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare evoluția spre echilibru staționar se desfășoară după legea 7.4.21. Pentru $t \to \infty$, se obține valoarea lui Δn la echilibru staționar,

$$\Delta n_{st} = \tau \beta \alpha I. \qquad 7.4.22$$

În cazul intensităților luminoase mari, $\Delta n \gg n_0 + p_0$ și din 7.4.18 se obține

$$r = -\eta(\Delta n)^2, \qquad 7.4.23$$

deci 7.4.17 devine

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = \beta \alpha I - \eta(\Delta n)^2 = \beta \alpha I - \frac{\Delta n}{\tau}. \qquad 7.4.24$$

Rezolvarea acestei ecuații conduce la următoarele soluții:

$$\Delta n = \sqrt{\frac{\beta \alpha I}{\eta}} \operatorname{tg} t \sqrt{\eta \beta \alpha I}, \qquad 7.4.25$$

$$\Delta n = \sqrt{\frac{\alpha \beta I}{\eta}} \frac{1}{t \sqrt{\eta \beta \alpha I + 1}}. \qquad 7.4.26$$

Prima corespunde creșterii fotoconductibilității, pe cînd cea de-a doua descreșterii ei. Întrucît $r = -\eta(\Delta n)^2$, se spune că recombinarea este de tip pătratic (nu liniară); curba de iluminare (1) și cea de întuneric (relaxarea concentrației purtătorilor (2), descrise de 7.4.25 și, respectiv, de 7.4.26, sînt reprezentate în figura 7.39, a. Din 7.4.24 se vede că în acest caz viața medie depinde de iluminare, prin intermediul concentrației de purtători de neechilibru (curba 1),

$$\tau \simeq \frac{1}{\eta \Delta p} = \frac{1}{\eta \Delta n}. \qquad 7.4.27$$

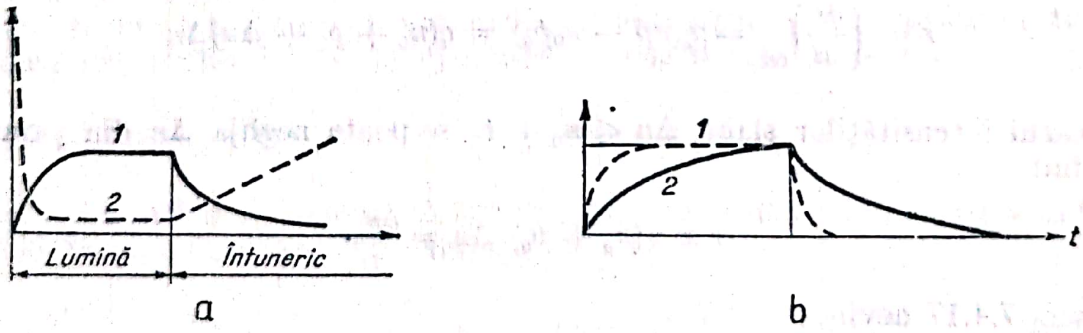


Fig. 7.39

În regim staționar viața medie va fi

$$\tau_{st} = \frac{\Delta n_{st}}{\beta \alpha I}, \qquad 7.4.28$$

de unde

$$\Delta n_{st} = \tau_{st} + \beta \alpha I. \qquad 7.4.29$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă în semiconductor există *centre de alipire*, atunci acestea vor influența cinetica fotoconductibilității. În acest caz electronii zonei de conducție, pe lîngă recombinare cu golurile din zona de valență, mai pot să se fixeze pe centrele de alipire, forma curbelor de creștere și descreștere a fotoconductibilității (fig. 7.39, b) schimbîndu-se.

Recombinarea directă este posibilă în semiconductorii cu o lărgime ΔE_0 mică a zonei interzise (Te, InSb, Ge, PbTe etc.), la temperaturi suficient de mari. În majoritatea semiconductorilor însă, la care $\Delta E_0 > 0{,}5 \div 0{,}7$ eV, recombinarea are loc prin intermediul centrelor locale de recombinare. *Teoria recombinării* prin centre locale a fost elaborată de Hall [155], Shockley și Read [156] etc. (v. și [32]).

La absorbția luminii, intensitatea acesteia scade pe măsura pătrunderii în semiconductor. Perechile electron-gol generate sub acțiunea luminii se vor difuza în adîncimea semiconductorului și, întrucît coeficientul de difuzie al electronilor va fi mai mare, în cristal apare un cîmp electric orientat după direcția fluxului luminii aplicate. Acesta este *efectul Dember*, care poate apărea și în semiconductorii neomogeni.

La iluminarea unei joncțiuni p—n, apar perechi electron-gol datorită absorbției luminii în cristal. Purtătorii, difuzîndu-se în semiconductor, ajung în regiunea cîmpului de contact de la joncțiunea p—n care îi dirijează în direcții opuse. Ca urmare, semiconductorul se încarcă cu sarcini de semne opuse, adică apare o tensiune electromotoare, care poate întreține un curent electric într-un circuit electric închis. Acesta este *efectul fotovoltaic* care apare și în straturile subțiri semiconductoare.

Efectul fotomagnetic constă în apariția unui cîmp electric într-un semiconductor puternic iluminat și plasat în cîmp magnetic. Teoria efectului fotomagnetic și a efectului fotovoltaic sînt tratate în lucrările de sinteză [1 ÷ 5, 7 ÷ 10, 18, 59, 123 ÷ 125]. Tot în aceste lucrări sînt analizate și alte efecte optice și fotoelectrice, cum sînt diferitele tipuri de *luminescență*, *centre de culoare* în cristale optice, *emisia stimulată în semiconductori*, *efect Faraday*, *rezonanță electronică*, *efecte fotomecanice* etc., a căror expunere iese din cadrul lucrării de față.

7.4.2. *Unele rezultate experimentale*

Măsurători asupra fotoemisiei straturilor de Cs, K, Na, au fost făcute în lucrările [157 ÷ 159], asupra Al, Au, Ag, în lucrarea [160 ÷ 161], iar asupra straturilor de Ag, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Sn, Ti, W și Zn, obținute prin evaporare în vid, în lucrarea [162]. O interesantă sinteză privind fotocatozii semiconductori sub formă de straturi subțiri este făcută de Kossel și col., în lucrarea mai recentă [154].

Efectul fotoconductibilității în straturi subțiri a fost studiat într-un număr impresionant de lucrări, datorită aplicațiilor practice pe care fotoconductorii le au în diferite domenii ale științei și tehnicii. Studiul fotoelectric s-a făcut în special pentru semiconductorii cu impurități sau activați în scopul intensificării efectului. În cazul prezenței impurităților, în zona interzisă apar nivele adiționale; sub acțiunea luminii, electronii de pe aceste nivele pot să treacă în zona de conducție (tranziția 2) sau să sosească pe ele venind din zona de valență (fig. 7.41,a (tranziția 3)). Spectrul fotoconductibilității este în acest caz reprezentat în figura 7.41,b. Uneori, în spectrele fotocurenților sînt puse în evidență mai multe maxime înguste datorate prezenței impurităților și tranzițiilor pe stările lor excitate.

Scanned with OKEN Scanner

Fotoconductibilitatea la straturile subțiri cu diferite impurități a fost studiată mai ales la compușii de tipul $A^{II}B^{VI}$ și $A^{IV}B^{VI}$, precum și la straturile subțiri de Ge, Si, Te etc. În figura 7.41 sînt date spectrele fotocurenților din straturile subțiri de CdS dopate cu Ag și Cu, în concentrație mică ($c—s$) sau mare ($c—p$) [163].

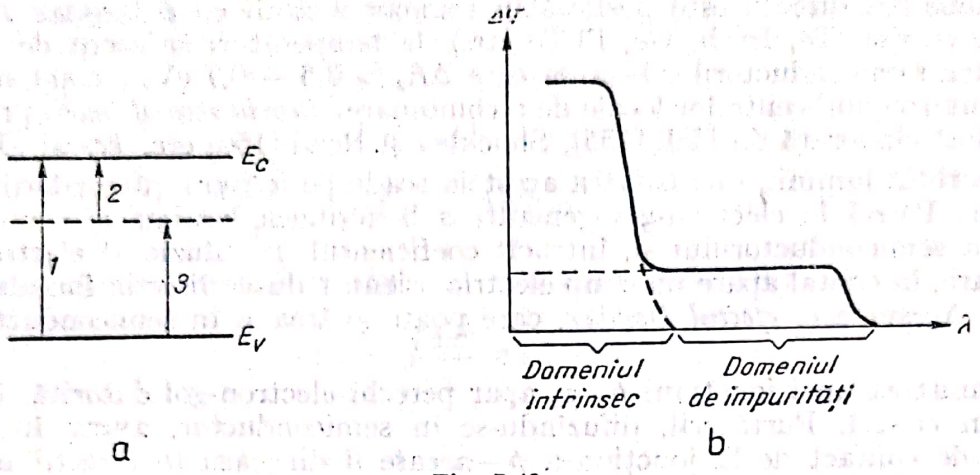


Fig. 7.40

Studii sistematice mai recente asupra fotoconductibilității în straturile de CdS și în ZnS au fost efectuate de Șalimova și col. [98, 102, 109, 164 ÷ 166]. În figura 7.43 se dau spectrele fotocurenților în straturile subțiri de CdS, obținute pentru

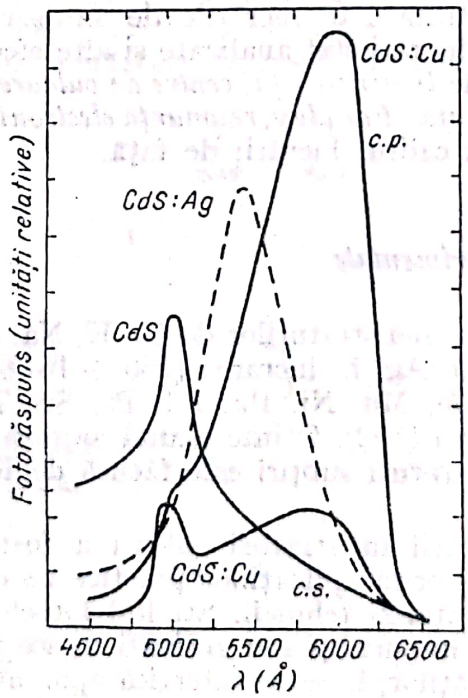


Fig. 7.41

diferite temperaturi ale suportului [165]. Măsurările au fost făcute la 77°K, curbele fiind deplasate pe verticală pentru a se observa mai clar structura maximelor. În cazul straturilor obținute pe suporturi puternic încălzite se observă mai multe

Scanned with OKEN Scanner

maxime ale fotocurentului, întocmai ca în spectrele de absorbție (acolo se observă maxime de absorbție) ale respectivelor probe.

Fotoconductibilitatea în straturile subțiri de bor, PbS și PbTe a fost studiată de Moss și Riedl și Schooler [59, 167 ÷ 169]. Dima și Vasiliu [170] au studiat foto-

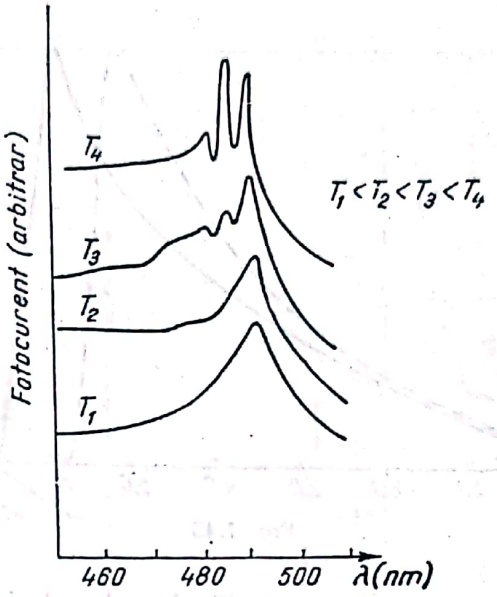


Fig. 7.42

conductibilitatea în straturile subțiri de ZnSe, iar Topliceanu [171] a făcut cercetări experimentale de obținere și sensibilizare a straturilor subțiri de CdSe obținute prin evaporarea termică în vid [9].

În straturile subțiri amorfe efectul fotorezistiv este de obicei de intensitate mică. Cu toate acestea fotoconductibilitatea a fost studiată pe multe materiale amorfe sub formă de straturi subțiri (de exemplu, Si și Ge [181—183], Se[184], precum și aliajele Si și Ge cu As_2Te_3 [185 ÷ 187]). Proprietățile fotoelectrice ale straturilor subțiri de $InAs_{0,07}Sb_{0,93}$ au fost recent analizate de H. H. Wieder și col. [188]. În figura 7.43 se dau curbele care reprezintă variația fotocurentului (normat pe energia fotonilor incidenți) în funcție de lungimea de undă, pentru două probe de $InAs_{0,07}Sb_{0,93}$ [188].

Studiul efectului fotoelectric este important și pentru punerea în evidență a structurii *benzilor energetice* în corpul solid. În acest scop există diferite metode de lucru și interpretare, dintre care cele mai fructuoase sînt corelarea fotorăspunsului cu spectrele de absorbție, reflexie și luminiscență, precum și studiul *curenților termostimulați*. În cazul curenților termostimulați proba, răcită la 77°K (sau 4,2°K), este iluminată puternic, după care este încălzită treptat în întuneric. În timpul iluminării la temperaturi joase are loc captarea purtătorilor în capcane sau trape (ale căror nivele se află în zona interzisă), iar apoi, în timpul încălzirii în întuneric, purtătorii sînt eliberați. Dependența curentului termostimulat de temperatura T pune în evidență o serie de maxime (ascuțite) care corespund poziției nivelelor de

[9] Fotoconductibilitatea în straturile de ZnSe și CdSe a mai fost studiată și în lucrările [172÷176], iar în straturile subțiri de CdTe în [178, 179]. De asemenea, fotoconductibilitatea pe impuritățile de suprafață la straturile de CdSe a fost studiată în [193], iar proprietățile fotoelectrice în straturile subțiri ale sistemului HgTe—ZnTe în [223].

capcane din zona interzisă, determinîndu-se astfel structura, numărul și pozițiile acestora [123, 189 ÷ 191, 192, 225].

Această metodă prezintă însă unele dezavantaje esențiale, ca de exemplu: nu se pot pune în evidență nivelele adînci, necesită electrozi pentru contacte care pot influența măsurările, influența variației temperaturii în timpul măsurărilor etc.

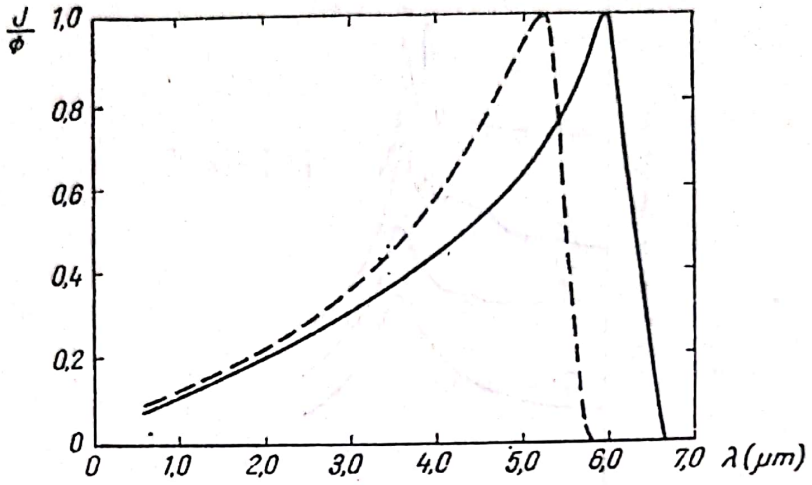


Fig. 7.43

Boțilă [194, 248] a propus o nouă metodă, deosebit de interesantă și cu rezultate spectaculoase în determinarea nivelelor din zona interzisă a semiconductorilor și dielectricilor. Prin *metoda Boțilă*, măsurările curenților termostimulați nu se mai fac în prezența unui cîmp extern E_e, ci sub acțiunea cîmpului intern E_i care apare în probele omogene iluminate neomogen, datorită efectului Dember (fig. 7.44). Acest cîmp apare din cauza distribuției neuniforme a purtătorilor de un anumit semn față de cei de semn opus (fig. 7.44,b). În timpul încălzirii, dacă energia nivelelor de capcane (trape) de electroni, E_{tn}, e mai mică decît cea a nivelelor capcane de goluri, E_{tp}, se vor goli întîi capcanele de electroni și apoi cele de goluri, iar în spectrul curentului termostimulat se obțin maximele corespunzătoare (fig. 7.45,a). Dacă $E_{tp} > E_{tn}$, cîmpul intern își schimbă polaritatea datorită inversării ordinii de golire (mai întîi capcanele de goluri), curentul termostimulat schimbîndu-și și el semnul (fig. 7.44,a și fig. 7.45,b). În figura 7.45,b sînt redate rezultatele obținute pentru cristalele KRS-5 termostimulate după metoda Boțilă. Evident, pot exista și alte cazuri mai complicate de distribuție a capcanelor, mai multe categorii de capcane pentru electroni și goluri etc. În spectrul curenților termostimulați se pot identifica maximele corespunzătoare respectivelor nivele. Metoda elimină necesitatea și influența electrozilor și, ceea ce este mai important, permite determinarea nivelelor adînci.

O variantă interesantă a metodei Boțilă este *metoda curenților de depolarizare stimulați prin fotoni* PSDPL (Photon-Stimulated Depolarization Polarized by Light). În această metodă, după ce proba a fost polarizată prin iluminare la temperatură joasă, se menține la temperatură scăzută și se iradiază cu fotoni de energie din ce în ce mai mare, începînd din infraroșu. Pe măsură ce se golesc trapele (capcanele) datorită acțiunii fotonilor de energie $h\nu_i = E_{ti}$, în curba curentului apar maximele corespunzătoare (fig. 7.46). Metoda este deosebit de sensibilă și prezintă avantajul că elimină influența variației temperaturii (care complică metodele de calcul) și, ceea ce este mai important, permite determinarea nivelelor de captură

Scanned with OKEN Scanner

(capcane) adînci și foarte adînci (~ 0,8 eV), ceea ce nu se poate obține prin metoda obișnuită a curenților termostimulați [194, 248].

Efectul fotovoltaic a fost studiat în foarte multe materiale semiconductoare sub formă de straturi subțiri [195 ÷ 220]. La unii compuși semiconductori, ca și

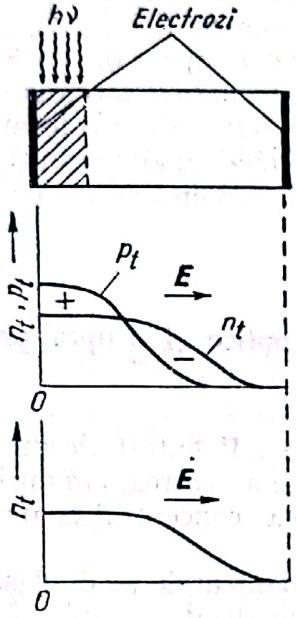


Fig. 7.44

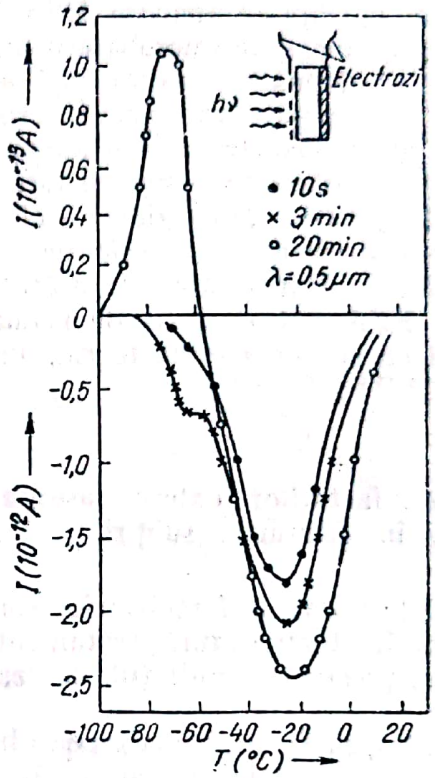


Fig. 7.45

la Si și Ge, a fost descoperit și un *efect fotovoltaic anomal* (EFA), constînd în apariția, sub acțiunea luminii, a unei tensiuni electromotoare cu mult mai mari decît lărgimea ΔE_0 a zonei interzise. EFA a fost semnalat pentru prima dată de Pensak

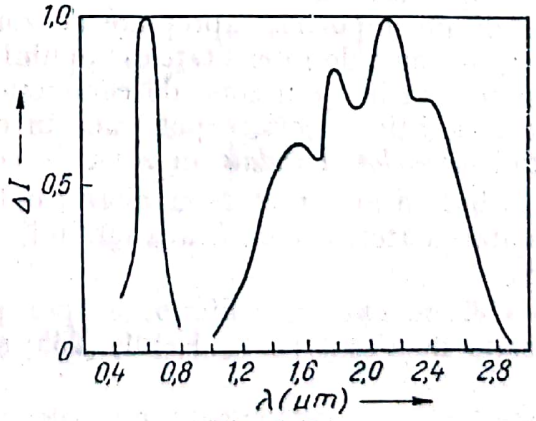


Fig. 7.46

[195] și Goldstein [196, 197] la straturile subțiri de CdTe obținute prin evaporare pe suporturi înclinate și încălzite la 150 ÷ 200°C. În aceste condiții se obțineau tensiuni de pînă la 100 V (cîmpuri de 100 V/cm) și chiar mai mult. Ulterior au fost

Scanned with OKEN Scanner

preparate straturi subțiri la care EFA este mult mai intens: ~1000 V/cm la CdTe, 100 V/cm la Si, 320 V/cm la Ge, 380 V/cm la GaAs etc.; în cazul unor aliaje semiconductoare la T = 77°K s-au obținut chiar 5400 V/cm [198 ÷ 204] [10].

Pentru explicarea EFA au fost emise mai multe ipoteze și teorii, care, ca interpretări, diferă destul de mult una de alta. Una dintre teorii, care pare și cea mai bine fondată, presupune apariția EFA în urma însumării tensiunilor fotovoltaice ale unui număr imens de microbaterii formate la microjoncțiuni $p-n$ din care este alcătuit stratul depus pe suport înclinat. Aceste microjoncțiuni pot apare prin formarea de microregiuni cu structuri cristaline diferite: straturi cu structură cubică alternînd cu straturi cu structură hexagonală, sau defecte de aranjare de tip hexagonal în microcristale cubice, precum și alte regiuni neomogene [205, 207, 218, 220]. O altă teorie [199, 200] ia în considerare efectul Dember care apare datorită mobilității diferite a purtătorilor, iar a treia teorie presupune formarea sarcinilor de volum pe nivelele locale. Experiențele au arătat că la unele materiale sub formă de strat, mecanismul EFA este explicat de prima teorie, pe cînd a altor straturi este în concordanță cu cea de-a doua teorie, cea de-a treia găsind mai puțin puncte de sprijin [217] [11].

7.5. Influența factorilor externi asupra absorbției optice și asupra proprietăților fotoelectrice în straturile subțiri

Proprietățile optice și fotoelectrice sînt substanțial influențate de diferiți factori externi, cum sînt temperatura, tratamentele termice și activarea, cîmpurile electrice și magnetice, presiunea, radiațiile ionizante, creșterea concentrației de impurități în rețea etc.

S-a constatat că la InSb marginea absorbției fundamentale se deplasează odată cu creșterea concentrației de impurități în probele analizate [1, 226, 227]. Tot la InSb, precum și la InAs și la alți compuși semiconductori s-a observat că marginea absorbției fundamentale se deplasează și atunci cînd se aplică probei un cîmp magnetic transversal [228, 229]. După cum s-a arătat în § 7.3, maximele de absorbție datorate impurităților se lărgesc odată cu creșterea concentrației acestora. O lărgire se observă și în cazul maximelor de absorbție de natură excitonică, dacă se mărește concentrația de impurități sau de defecte în probă [22, 113, 116].

Tranzițiile de pe nivelele de impurități apropiate de zona de conducție (nivele puțin adînci) sînt influențate mult de intensitatea cîmpului magnetic aplicat, datorită acțiunii acestuia asupra stărilor din zona de conducție. În prezența cîmpului magnetic în spectrul de absorbție uneori se pot pune în evidență maxime foarte înguste datorită apariției *nivelelor Landau* în zona de conducție [30, 113, 123].

Efectul presiunii sau întinderii mecanice se manifestă optic prin deplasarea marginii absorbției fundamentale datorită modificării lărgimii zonei interzise (în semiconductori, dielectrici [12]).

Influența unui cîmp electric extern, uniform, asupra proprietăților optice și fotoelectrice a fost studiată de Franz [234], Keldîș [235] și alții [236]. De obicei

---

[10] EFA a mai fost constatat și în straturile subțiri ale altor materiale semiconductoare ca de exemplu: la ZnS [205, 206], ZnTe [207, 208], Sb_2S_3 [209], CdS, CdSe și CdS — CdSe [210÷216] etc. O trecere în revistă aproape completă a lucrărilor asupra EFA, precum și analiza diferitelor interpretări date efectului sînt făcute în lucrarea [217].

[11] Unele aplicații practice ale efectului fotovoltaic în straturi subțiri sînt descrise în ultimul capitol.

[12] O trecere în revistă asupra fenomenului este făcută de Paul [230] și Keyes [231], precum și de Johnson și Fan [232].

Scanned with OKEN Scanner

cîmpul electric influențează tranzițiile neverticale, ceea ce duce la lărgirea și deplasarea marginii absorbției fundamentale din acest domeniu, precum și a maximelor respective [237]. Efectul deplasării marginii absorbției fundamentale datorită apli-

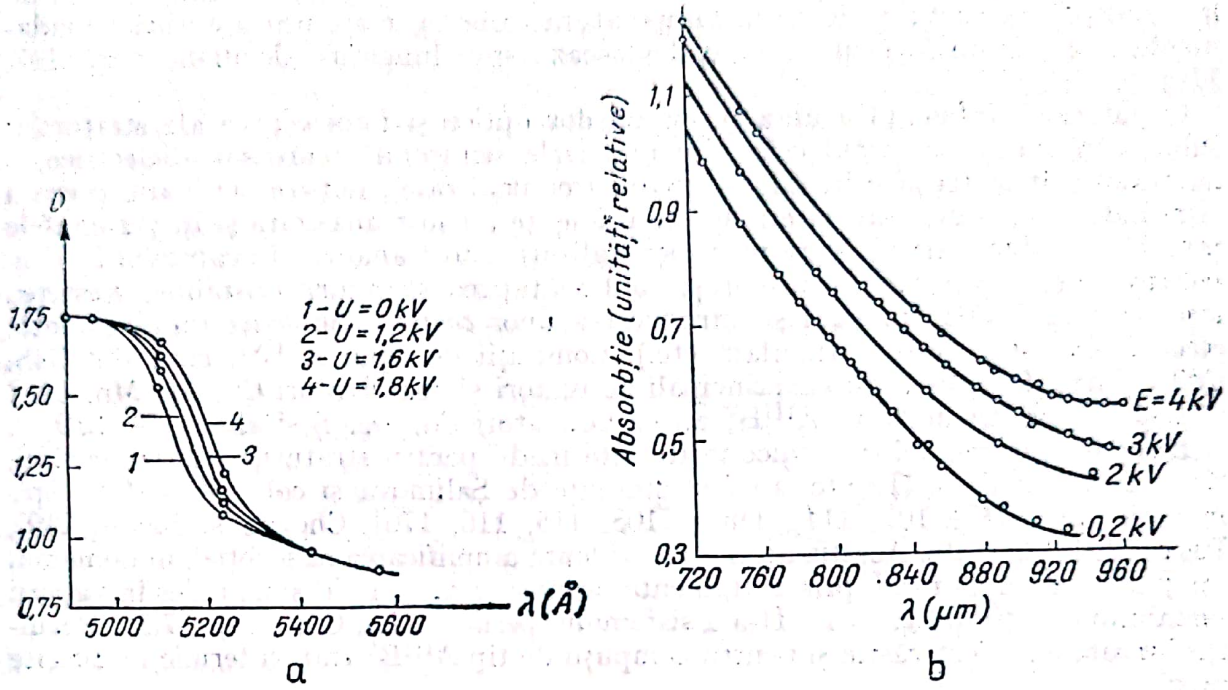


Fig. 7.47

cării cîmpului electric se numește *efect Franz-Keldîș*. În figura 7.48 este arătat modul în care se deplasează marginea absorbției fundamentale în straturile subțiri de CdS și GaAs pentru diferite intensități ale cîmpului electric aplicat [3, 78].

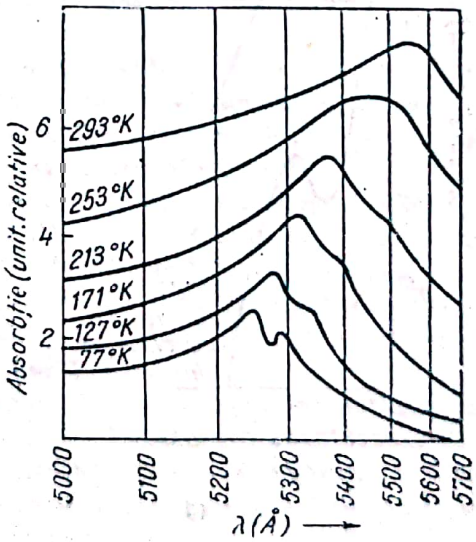


Fig. 7.48

Dependența proprietăților optice de temperatura probei (temperatura la care se fac măsurările) a fost studiată în numeroase lucrări (v. și paragraful 7.3). La majoritatea semiconductorilor și dielectricilor, prin ridicarea temperaturii, lărgimea

Scanned with OKEN Scanner

zonei interzise se micşorează şi, ca urmare, marginea absorbţiei fundamentale se deplasează spre lungimile de undă mari (fig. 7.25, fig. 7.31, b). O ilustrare clară a acestui proces se vede în figura 7.48 în care sînt redate spectrele de absorbţie în straturile subţiri de ZnTe pentru diferite temperaturi ale probei. Prin trecerea de la temperatura azotului lichid la temperatura camerei, marginea absorbţiei fundamentale şi maximele respective se deplasează spre lungimile de undă mari [107, 114].

O puternică influenţă asupra proprietăţilor optice şi fotoelectrice ale straturilor subţiri, în special în cazul celor din materiale semiconductoare sau dielectrice, o au tratamentele termice în diferite medii (recristalizare), dopare, activare, precum şi radiaţiile ionizante sau laser. Aceste influenţe au fost analizate şi în paragrafele precedente. Modul de activare prin recristalizare a fost analizat în capitolul 3. Prin recristalizare şi activare se urmăreşte îmbunătăţirea structurii cristaline, creşterea fotoconductibilităţii, precum şi introducerea unor *centre optic active* (luminescenţă, efect fotovoltaic, emisie stimulată etc.). Compuşii de tipul $A^{V}B^{VI}$, cum sînt CdS, CdTe, ZnS, ZnSe etc., au ca principali activatori şi coactivatori Cu, Ag, Mn, Cl, I şi In[238], iar cei de tipul $A^{III}B^{V}$ au ca activatori Cu, Ge, S şi altele [74, 239] [13].

Efectele tratamentelor termice în diferite medii pentru straturile subţiri de CdS, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe etc. au fost studiate de Şalimova şi col. [98 ÷ 109], Spînulescu [22, 105 ÷ 107, 114], Dima [108, 115, 116, 170], Chopra şi Khan [249], Paparoditis [250] etc. Aceştia au pus în evidenţă amplificarea absorbţiei, în domeniul lungimilor de undă mari, prin tratamente termice în aer, în vid şi mai ales în vaporii metalului aparţinînd grupei a II-a a sistemului periodic (Zn, Cd) (v. şi § 7.3). Rezultate similare au fost găsite şi pentru compuşii de tip $A^{III}B^{V}$ trataţi termic în diferite medii.

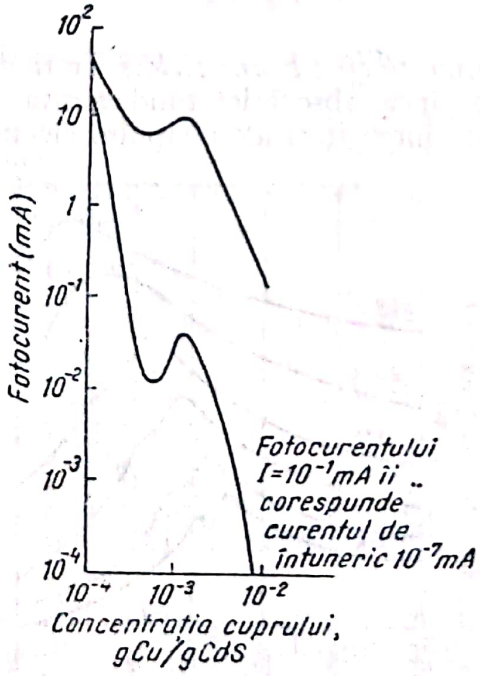


Fig. 7.49

În figura 7.50 este arătată influenţa concentraţiei de impurităţi de Cu asupra fotoconductibilităţii straturilor de CdS. După cum se vede, un raport mare între

[13] O trecere în revistă a metodelor de recristalizare şi activare a straturilor subţiri este făcută în lucrarea [238].

Scanned with OKEN Scanner

curentul la iluminare și curentul de întuneric se obține la concentrații mici ale activatorului, cuprinse între 10^{-3} și $5 \cdot 10^{-3}$ g la 1 g de praf de CdS [14] [238]. Efectul tratamentului termic asupra straturilor de InSb obținute prin evaporare instantanee a fost studiată în [240].

Acțiunea radiațiilor laser sau a radiațiilor ionizante asupra proprietăților optice și fotoelectrice ale straturilor subțiri a fost foarte puțin studiată, dar este de presupus că această acțiune trebuie să fie puternică mai ales în cazul peliculelor semiconductoare și dielectrice. În lucrarea [241] se arată de exemplu că fotoconductibilitatea în straturile subțiri de PbS scade apreciabil în urma bombardării cu ioni de 100÷400 eV, dispărînd total dacă durata de iradiere este mai mare. Fasciculul de ioni de hidrogen, de oxigen sau de argon avea o intensitate de aproximativ 10^{-7} A [241]. În lucrarea [242] se studiază influența radiației laser asupra proprietăților fotoelectrice a heterojoncțiunilor de ZnSe—ZnTe, iar în [243] este analizată stingerea electroconductibilității stimulate a straturilor de ZnS sub acțiunea impulsurilor electrice.

Spînulescu și Bălțățeanu au studiat acțiunea radiațiilor ionizante (electroni accelerați la 3 MeV, radiații γ etc.) asupra straturilor subțiri de CdS, ZnTe, CdSe etc. [244 ÷ 247]. După cum au arătat experiențele, iradierea cu electroni accelerați la 3 MeV, în doze de ordinul a $5 \cdot 10^8$ rad, duce la creșterea absorbției în domeniul absorbției fundamentale, precum și la accentuarea și lărgirea maximelor de absorbție din respectivul domeniu [246]. Aceste modificări pot fi puse în legătură cu modificările structurale care apar în strat, cum ar fi îmbunătățirea structurii cristaline (v. subparagraful 5.6.2), formarea unor defecte optic active, creșterea concentrației de atomi nestoechiometrici etc.

Bibliografie

1. T. S. MOSS, *Optical Properties of semiconductors*, Butterworth Scientific Publications, London, 1959.
2. R. A. SMITH, *Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, 1959.
3. P. S. KIREEV, *Fizika poluprovodnikov*, Vîsșaia Școla, Moskva, 1969.
4. R. K. WILLARDSON, A. C. BEER (sub. red.) *Semiconductors and Semimetals*, vol. *III (Optical Properties of III—V Compounds)*, New York, 1967.
5. K. V. ȘALIMOVA, *Fizika Poluprovodnikov*, Energhia, Moskva, 1971.
6. K. L. CHOPRA, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill, New York, 1969.
7. A. VASICEK, *Optics of Thin Films*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1960.
8. O. S. HEAVENS, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Dover Publications, New York, 1965.
9. O. S. HEAVENS, în *Physics of Thin Films* (sub red. G. HASS, R. E. THUN), vol. 2, p. 193, Academic Press, New York, 1964.
10. G. V. ROZENBERG, *Optika tonkih plenok*, Izd. Inost. lit., Moskva, 1958.
11. J. A. STRATTON, *Electromagnetic Theory*, McGraw-Hill, New York, 1941.
12. I. E. TAMM, *Bazele teoriei electricității* (trad. din lb. rusă), Ed. Tehnică, București, 1955.
13. J. TAUC, *Optical properties of semiconductors in the visible and ultraviolet ranges*, A. Heywood Book Temple Books, Ltd., London, 1965.
14. I. K. ȘALABATOV, *Vvedenie v fiziku poluprovodnikov*, Nauka, Leningrad, 1969.
15. M. G. KOSTÎNIN, „Optica i spectroscopia", *5*, 312, (1958).

[14] Recristalizarea și activarea straturilor se făcea prin introducerea Icr în praf (matriță) de CdS activat (v. § 3.4).

Scanned with OKEN Scanner

16. W. NAZAREWIZ şi al., „Appl. Opt.", *1*, 369 (1962).
17. K. D. LEAVER, *B.N. Chapman, Thin Films*, New York, 1971.
18. A. AMBROZIAC, *Konstrukcja i Technologia Przyrzasow Fotoelektricznych*, Wydawnicdwa Naukowa Techniczne, Warszawa, 1969.
19. M. V. HOBDEN, „J. Phys. Chem. Solids", *23*, 821 (1962).
20. M. CARDONA, G. HARBEKE, „J. Appl. Phys.", *34*, 813 (1963).
21. M. CARDONA, G. HARBEKE, în *Optical Properties of III—V Compounds* (sub red. R. K. Willardson, A. C. Beer), vol. *III*, Academic Press, New York, 1967.
21a. M. CARDONA, în *Semiconductors and Semimetals*, vol. III, (sub. red. R. K. WILLARDSON, A. C. BEER), New York, 1967.
22. F. CIORĂSCU, I. SPÎNULESCU, C. STĂNESCU, „Phys. Stat. Sol.", *9*, 449 (1972).
23. I. FRENKEL, „Phys. Rev.", *37*, 1276 (1931).
24. I. FRENKEL, „J. E. T. F.", *6*, 647 (1936).
25. N. F. MOTT, „Proc. Roy. Soc.", *167*, 384 (1938).
26. R. PEIERLS, „Ann. d. Phys.", *13*, 905 (1932).
27. F. SEITZ, „Trans. Farad. Soc.", *35*, 74 (1939).
28. F. SEITZ, „J. Chem. Phys.", *6*, 150 (1938).
29. E. F. GROSS, N. A. KARREV, „D.A.N. S.S.S.R.", *84*, 261 (1952).
30. E. F. GROSS, „U.F.N.", *76*, 433 (1962).
31. J. C. PHILLIPS, în *Semiconductors and Semimetals*, (sub red. R. K. WILLARDSON, A. C. BEER), vol. III, New York, 1967.
32. I. SPÎNULESCU, *Fizica tranzistorilor şi principiile microminiaturizării*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1973.
33. F. HERMAN, „J. Electronics", *1*, 103 (1955).
34. W. R. HUNTER, „J. Opt. Soc. Am.", *54*, 15 (1964).
35. K. WEISS, „Z. Naturforsch", *3a*, 143 (1948).
36. H. M. O'BRYAN, „J. Opt. Soc. Am.", *26*, 122 (1936).
37. D. FABRE, J. ROMAND, „Compt. Rend.", *242*, 893 (1956).
38. R. PHILIP, „Compt. Rend.", *247*, 1104, 2322 (1958).
39. R. PHILIP, „Compt. Rend.", *248*, 3418 (1959); *249*, 1343 (1959).
40. P. ROUARD, „Appl. Opt.", *4*, 947 (1965).
41. R. PAIAN, G. RASIGNI, „J. Phys. Radium", *25*, 92 (1964).
42. G. JOOS, A. KLOPFER, „Z. Physik", *138*, 251 (1954).
43. L. G. SHULZ, „J. Opt. Soc. Am.", *44*, 357 (1954).
44. R. PHILIP, „J. Phys. Radium", *24*, 120 (1963).
45. J. R. BEATTIE, „Phil. Mag.", *46*, 22 (1955).
46. J. TROMPETTE, „Compt. Rend.", *248*, 207 (1959).
47. F. BUECHE, „J. Opt. Soc. Am.", *38*, 806 (1948).
48. K. ISHIGURO, G. KUWABARA, „J. Phys. Soc. Japan", *6*, 71 (1951).
49. N. MORITA, „J. Sci. Res. Instr.", (Tokio), *48*, 8 (1954).
50. I. G. AUSTIN, R. WOLFE, „Proc. Phys. Soc.", *B69*, 329 (1956).
51. C. CLARK şi al., „Proc. Roy. Soc.", A*234*, 363 (1956).
52. M. A. GILLEO, „J. Chem. Phys.", *19*, 1291 (1951).
53. J. STUKE, „Z. d. Phys.", *134*, 194 (1953).
54. C. HILSUM, „Proc. Phys. Soc.", *B69*, 506 (1956).
55. H. A. GEBBIE, C. G. CANNON, „J. Opt. Soc. Am.", *42*, 277 (1952).
56. H. STEGMAN, „Naturwiss.", *44*, 108 (1957).
57. S. KANDARE, „Compt. Rend.", *244*, 571 (1957).
58. T. S. MOSS, „Proc. Phys. Soc.", *B65*, 62 (1952).
59. T. S. MOSS, *Photoconductivity in the Elements*, Butterworths Scientific Publications, London, 1952.
60. A. V. SANDULOVA şi al. „F.T.P.", *6*, 976 (1972).

Scanned with OKEN Scanner

61. W. C. DASH, R. NEWMAN, „Phys. Rev.", *99*, 1151 (1955).
62. R. J. COLLINS, H. Y. FAN, „Phys. Rev.", *93*, 674 (1964).
63. F. A. JOHNSON, „Proc. Phys. Soc.", *73*, 265 (1959).
64. T. M. DONOVAN şi al., „Phys. Rev.", *2B*, 397 (1970).
65. J. TAUC, R. GRIGOROVICI, A. VANCU, „Phys. Stat. Sol.", *15*, 627 (1966).
66. R. GRIGOROVICI, A. VANCU, „Thin Solid Films", *2*, 105 (1968).
67. D. BEAGLEHOLE, M. ZAVETOVA, „J. Non-Crys. Solids", *4*, 272 (1970).
68. K. MOORJANI, C. FELDMAN, „Solid-State Commun", *6*, 473 (1968).
69. R. GRIGOROVICI, „Thin Solid Films", *9*, 1 (1971).
70. C. HILSUM, A. C. ROSE-INNES, *Semiconducting III—V Compounds*, Oxford University Press, Oxford, 1961.
71. O. MADELUNG, *Physics of III—V Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1974.
72. H. H. WIEDER, *Intermetallic Semiconducting Films*, Pergamon Press, New York, 1970.
73. R. F. POTTER, G. G. KRETSCHMAR, „J. Opt. Soc. Am.", *51*, 693 (1961).
74. H. PAGNIA, „Z. Naturforsch.", *18a*, 1375 (1963).
75. G. BATE, K. N. R. TAYLOR, „J. Appl. Phys.", *31*, 991 (1960).
76. M. CARDONA, G. HARBEKE, „Phys. Rev. Lett.", *8*, 90 (1962).
77. J. E. DAVEY, T. PANKEY, „J. Appl. Phys.", *35*, 2203 (1964).
78. P. S. KIREEV şi al., „F. T. T.", *7*, 1271 (1965).
79. T. PANKEY, J. E. DAVEY, „J. Appl. Phys.", *37*, 1507 (1966).
80. K. V. ŞALIMOVA şi al., „Radiotehnika i elektronika", *4*, 232 (1958).
81. M. F. FRANCOMBE, J. E. JOHNSON, în *Physics of Thin Films* (sub red. G. HASS şi R. E. THUN), vol. *5*, Academic Press, New York, 1969.
82. R. F. POTTER, „Appl. Opt", *5*, 35 (1966).
83. K. V. ŞALIMOVA, „D.A.N. S.S.S.R.", *80*, 587 (1951).
84. L. HULT, T. STAFLIN, „Opt. Acta", *6*, 27 (1959).
85. G. KUWABARA, K. ISHIGURO, „J. Phys. Soc. Japan", *7*, 72 (1952).
86. J. F. HALL, „J. Opt. Soc. Am.", *46*, 1013 (1956).
87. C. K. COOGAN, „Proc. Phys. Soc.", *70*, 845 (1957).
88. W. W. PIPER, „Phys. Rev.", *12*, 23 (1953).
89. K. V. ŞALIMOVA, N. K. MOROZOVA, „Izv. Vuz-ov", ser. fiz., *2*, 98 (1964).
90. N. K. MOROZOVA, *Teză de doctorat*, Moskva, 1964.
91. K. V. ŞALIMOVA, N. K. MOROZOVA, „Kristallografia", *9*, 630 (1964).
92. K. V. ŞALIMOVA, N. K. MOROZOVA, „Izv. Vuz-ov", ser. fiz., *2*, 104 (1964).
93. N. K. MOROZOVA, K. V. ŞALIMOVA, „J. Optika i spectroscopia", *21*, 192 (1966).
94. E. F. GROSS, L. G. SUSLINA, „Izv. A.N. S.S.S.R.", ser. fiz., *25*, 458 (1961).
95. J. F. HALL, W. F. C. FERGUSON, „J. Opt. Soc. Amer.", *45*, 714 (1955).
96. S. J. CZYZAK şi al., „J. Opt. Soc. Amer.", *44*, 864 (1954).
97. J. GONELLA, în *Basic Problems of Thin Film Physics* (sub. red. R. NIEDERMAYER şi H. MAYER), Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1966, p. 280.
98. K. V. ŞALIMOVA, I. V. KARPENKO, „Radiotehnika i elektronika, *2*, 233 (1958).
99. K. V. ŞALIMOVA, I. V. KARPENKO, „Radiotehnika i elektronika", *3*, 176 (1958).
100. K. V. ŞALIMOVA, T. S. TRAVINA, L. L. GOLIK, „D.A.N. S.S.S.R.", ser. fiz., *139*, 90 (1961).
101. K. V. ŞALIMOVA şi al., „Izv. Vuz-ov", ser. fiz., *3*, 139 (1964).
102. T. S. TRAVINA, *Teză de doctorat*, Moskva, 1962.
103. K. V. ŞALIMOVA, A. F. ANDRUŞKO, „Optika i spektroskopia", *17*, 788 (1964).
104. K. V. ŞALIMOVA, N. V. PIROGOVA, „D.A.N. S.S.S.R.", ser. fiz.—chim., *139*, 938 (1961).
105. K. V. ŞALIMOVA, I. SPÎNULESCU-CARNARU, N. V. PIROGOVA, „Izv. Vuz-ov", ser. fiz., *4*, 12 (1966).
106. K. V. ŞALIMOVA, I. SPÎNULESCU-CARNARU, N. V. PIROGOVA, „Izv. Vuz-ov", ser. fiz., *4*, 17 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

244. I. SPÎNULESCU, N. BĂLȚĂȚEANU, „Rad. Effects", *14*, 257 (1972).
245. N. BĂLȚĂȚEANU, I. SPÎNULESCU, „Rev. Roum. Phys.", *18*, 661 (1973).
246. I. SPÎNULESCU, N. BĂLȚĂȚEANU, *Date nepublicate*, Facultatea de Fizică, Universitatea București, 1974.
247. N. BĂLȚĂȚEANU, I. SPÎNULESCU, „Rad. Effects", *20*, 149 (1973).
248. T. BOȚILĂ și al., *International Conference on High Resistance Photoelectrets Electrophotography*, (Comunicare), Varna, nov. 1973.
249. K. L. CHOPRA, I. H. KHAN, „Surface Sci", *66*, 33 (1957).
250. C. PAPARODITIS, în *Single Crystal Films*, (sub. red. M. H. Francombe, H. Sato), Pergamon Press, New York, 1964, p. 79.

Scanned with OKEN Scanner

Datorită structurii discrete a cristalului și existenței unui nucleu al dislocației, nu se poate considera că $r_0 \to 0$, ci că are o valoare de ordinul a $1 \div 2$ distanțe atomice [1].

Din formula 8.1.6 rezultă că energia unei dislocații este destul de mare. Însă interacțiile dintre diferitele dislocații dispuse haotic între ele au ca rezultat o compensare reciprocă a deformațiilor elastice în jurul fiecărei dislocații. Ca urmare, acțiunea deformațiilor elastice dispare la o distanță aproximativ egală cu distanța medie dintre dislocații. Întrucît distanța medie dintre dislocații este de ordinul a 10^4 distanțe interatomice, rezultă că și r_1 trebuie să aibă aproximativ cam aceeași valoare. În acest caz raportul r_1/r_0 din ecuația 8.1.7 poate atinge valori de ordinul a $5 \cdot 10^8$. Pentru un vector Bürgers de ordinul a 2,5 Å și un modul de forfecare de ordinul a 10^{11} N/m^2 rezultă $U_{dis} \approx 4 \cdot 10^{-2}$ J pentru $l = 1$ mm (lungimea dislocației). Pentru distanțe atomice de-a lungul liniei de dislocație (de exemplu pentru distanțe de 2,5 Å) această mărime devine egală cu $10 \cdot 10^{-19}$ J, adică aproape 6 eV. Energia dislocației diferă de la material la material (depinde de μ), dar în general este cuprinsă între 3 și 10 eV (pentru dislocațiile elicoidale).

În același timp cu o creștere a energiei interne a cristalului care conține dislocații, va apare și o creștere a entropiei cristalului față de entropia cristalului ideal. Întrucît această creștere a entropiei nu este atît de mare în comparație cu creșterea energiei interne, rezultă o creștere a energiei libere; se impune deci concluzia că dislocațiile sînt *imperfecțiuni* (defecte reticulare) *termodinamic instabile*. Dislocațiile se pot deplasa prin cristal. Despre mișcarea și interacția dislocațiilor și altor defecte structurale se tratează pe larg în lucrarea [3].

Dislocațiile și deplasarea lor joacă un rol însemnat în deformarea plastică și rezistența materialelor, precum și asupra proprietăților mecanice, electrice, termice etc. ale cristalelor. Ca și alte defecte structurale din semiconductori, ele pot constitui centre de captare, generare sau recombinare a purtătorilor de sarcini. Din acest punct de vedere pentru un cristal are mare importanță densitatea de dislocații, adică numărul de dislocații pe cm^2 (se presupune o distribuție uniformă a dislocațiilor). Densitatea de dislocații în cristalitele deformate plastic poate atinge valori de $10^{11} \div 10^{12}$ dislocații/cm^2, pe cînd în cazul unui monocristal crescut din topitură, densitatea de dislocații atinge cam $10^4 \div 10^5$ dislocații/cm^2. Pentru principalele materiale semiconductoare (Ge, Si) s-au pus la punct tehnologii care permit obținerea de monocristale cu un număr foarte mic de dislocații. În cazul preparării monocristalelor de Si și Ge prin metoda topirii zonare, s-a constatat că densitatea de dislocații este de ordinul a $10^2 \div 10^4$ dislocații/cm^2. Densitatea de dislocații este mai mare (cam 10^3 dislocații/cm^2) în cazul topirii zonare cu curenți de înaltă frecvență și mult mai mică (cam $10 \div 20$ dislocații/cm^2) în cazul topirii zonare cu ajutorul unui cuptor electric cu rezistență.

Tipurile de dislocații, densitatea și distribuția lor depind de tipul și gradul deformării, de orientarea solicitării aplicate în raport cu axele cristalului și de temperatura la care are loc solicitarea. Solicitările pot fi: compresiuni, întinderi, flexiuni, torsiuni, vibrații, loviri sau deformări plastice. În funcție de tipul solicitării pot apare fie dislocații elicoidale, fie dislocații liniare, fie dislocații mixte.

În cristalele semiconductoare dislocațiile simple sau compuse (complexe) pot apare de-a lungul diferitelor axe cristalografice, atît în timpul creșterii monocristalelor cît și ulterior, după obținerea monocristalului semiconductor.

---

[1] Domeniul din vecinătatea liniei de dislocație, în care deformațiile sînt deosebit de mari, se numește *nucleu al dislocației*. În domeniul din jurul acestui nucleu deformațiile sînt atît de mici, încît pentru acest domeniu se poate aplica *teoria micilor deformații*, adică teoria elasticității. De aceea domeniul din jurul nucleului dislocației se mai numește și *domeniul elastic*.

Scanned with OKEN Scanner

În procesul de creștere a straturilor subțiri dislocațiile pot apare și în interiorul cristalitelor și între granițele cristalitelor, granițe care pot fi considerate germeni ai dislocațiilor din straturile cu o structură mozaicată sau monocristalină.

Cauzele care pot duce la apariția dislocațiilor în timpul creșterii monocristalelor sau straturilor subțiri pot fi:

— deformările plastice datorită acțiunii tensiunilor termice, mai ales la interfața suport-strat;

— variațiile vitezei de tragere sau de depunere;

— propagarea dislocațiilor din germenele cristalin în monocristalul în curs de formare, precum și propagarea dislocațiilor din suport în strat;

— creșterea numărului de vacanțe în vecinătatea interfețelor lichid-solid și regruparea lor ulterioară după solidificare prin apariția dislocațiilor.

Proprietățile termice diferite ale stratului și suportului (mai ales diferenței dintre coeficienții de dilatare termică), precum și diferenței dintre modulele de elasticitate al stratului și al suportului, pot conduce la modificări importante ale însușirilor mecanice a probelor. Astfel, ca urmare a acestor cauze, în straturile subțiri apar tensiuni mecanice puternice care, în cazul straturilor „groase", pot duce la apariția (în timp)a dislocațiilor, microfisurilor, scăderea rezistenței mecanice, a aderenței la suport etc. [3 ÷ 7].

Micromaclele apar în număr mare în straturile subțiri datorită variației aleatorii a condițiilor de creștere, a tensiunilor termice care iau naștere în strat, precum și datorită influenței suportului etc. [8 ÷ 12]. Maclele pot lua naștere fie sub acțiunea presiunii (macle mecanice, de alunecare), fie în urma transformărilor polimorfe (macle de transformare), fie în timpul procesului de creștere a cristalelor (macle de creștere). După Buerger [13], formarea maclelor în cristale se poate explica prin aceea că atomii nu se plasează în pozițiile normale (poziții de energie minimă sau poziții minimale), ci, adesea, și în alte poziții superioare energetic, poziții posibile dar instabile pentru atomii rețelei cristaline (minimele notate în figura 8.2 prin *b*, nu sînt atît de pronunțate ca în cazul pozițiilor normale notate în figura 8.2 prin *a*). Dacă datorită unor cauze anumite atomii rețelei ocupă un rînd de poziții *b* (numite și poziții subminimale), atunci începe formarea unei macle. Această deviere este

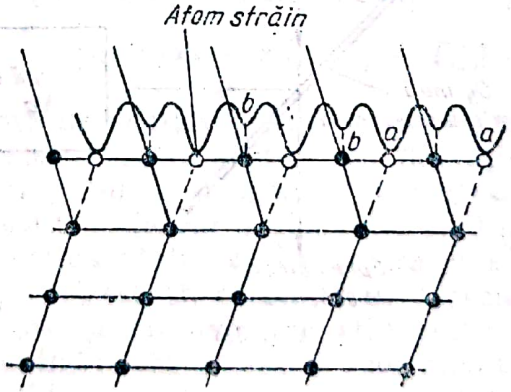


Fig. 8.2

posibilă și în cazul cînd un șir de poziții minimale este ocupat de atomi străini, atomii rețelei cristaline fiind obligați să ocupe pozițiile subminimale rămase libere (fig. 8.2). Alinierea acestor poziții subminimale cu pozițiile minimale ale stratului procedent, determină o deviere a forțelor de legătură, iar creșterea continuă în stratul următor, suprapunîndu-se noii alinieri. În acest mod apare o nouă rețea

Scanned with OKEN Scanner

asociată primei rețele, deci o maclă. Stratul sau planul de maclă va fi stratul de creștere pe care s-a produs fenomenul de deviere.

Din cele arătate apare clar întrepătrunderea proprietăților mecanice (și termice) cu cele structurale în special cu defectele reticulare, stările polimorfe etc., precum și cu condițiile de creștere a stratului. Folosind metodele de studiere a proprietăților structurale se pot determina și unele proprietăți mecanice și termice ale straturilor. Astfel, densitatea straturilor poate fi găsită determinînd parametrii rețelei și respectiv ai celulei cristaline, cunoscînd în același timp masa stratului. Cercetările experimentale au arătat însă, că datorită structurii cu multe defecte, densitatea straturilor poate să difere de cea a materialului masiv, fapt de care trebuie să se țină seama în determinările prin analiză structurală ale densității și altor proprietăți mecanice.

8.2. Tensiuni mecanice interne

Metodele de obținere a straturilor metalice, semiconductoare, feromagnetice etc., nu pot evita apariția *tensiunilor mecanice interne*, a dislocațiilor, a maclelor și a altor defecte structurale. O mare importanță în apariția tensiunilor mecanice din strat o prezintă natura și starea suportului, natura stratului și mai ales condițiile de creștere (condensare). Aceste tensiuni pot să fie proprii materialului sau de natură termică, anizotrope sau izotrope etc.

În primele cercetări, pentru calculul tensiunilor mecanice în strat se apela la teoria simplă a grinzii îndoite, cu care era asimilat ansamblul suport-strat supus încovoierii (fig. 8.3). Săgeata l a curburii era determinată pe cale optică (interferometrică)

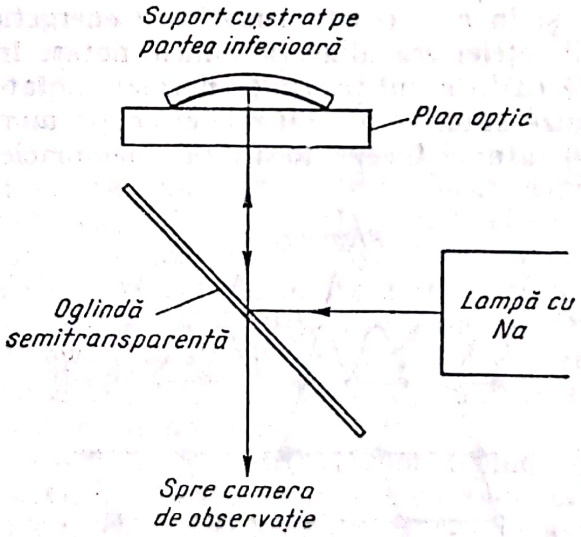


Fig. 8.3

[14], mecanică [15], electrică, sau prin măsurări capacitive [16]. Teoria elasticității, în cazul grinzii îndoite, dă următoarea expresie pentru tensiunea mecanică [17]:

$$\sigma = \frac{1}{\Delta}\frac{d^2 E}{6rt}, \qquad 8.2.1$$

d fiind grosimea suportului, t grosimea stratului, X modulul lui Young, iar r raza de curbură a plăcuței îndoite. Formula 8.2.1 este aproximativă — dacă nu chiar

Scanned with OKEN Scanner

eronată — datorită ipotezelor făcute prin care se asimila ansamblul strat-suport cu o grindă, se considera că suportul este îndoit sub acțiunea tensiunilor mecanice din strat etc. Pentru cazul îndoirii ansamblului suport-strat, mult mai corectă este aplicarea ipotezei plăcilor pentru care teoria elasticității dă următoarea formulă [18, 19]

$$\frac{d^2E}{6(1-\nu)rt}, \qquad 8.2.2$$

ν fiind coeficientul Poisson pentru suport.

În toate considerațiile de mai sus s-a presupus că tensiunile mecanice sînt omogene și izotrope în tot stratul. În realitate distribuția tensiunilor este neuniformă, existînd în număr mai mare în regiunea apropiată de suprafața liberă a stratului fapt demonstrat și de forma încovoiată (spre interior) pe care o capătă un strat desprins de pe suport [18, 20]. Conform datelor lucrării [20], toate tensiunile mecanice sînt concentrate într-un strat de aproximativ 10 Å din apropierea suprafeței libere a probei.

Tensiunile mecanice pot fi determinate și prin metode roentgenografice și electronografice, măsurînd constantele de rețea pentru strat și respectiv pentru materialul masiv. În acest caz tensiunea izotropă se calculează cu ajutorul formulei

$$\sigma = \frac{E}{2\nu_{st}} \cdot \frac{a_0 - a}{a_0}, \qquad 8.2.3$$

a_0 fiind constanta rețelei cristaline a materialului masiv, iar a cea a stratului subțire [20, 21].

Tensiunile mecanice în straturile subțiri au de regulă două componente: una de natură termică și cealaltă *intrinsecă*, proprie stratului, legată de imperfecțiunile structurale, de impurități etc. Tensiunile de natură termică (numite și *tensiuni termice*) provin după cum s-a mai spus, din neconcordanța dintre coeficientul de dilatare termică al suportului și cel al stratului. Ele se pot schimba (ca direcție și număr, ca mărime etc.) în perioada dintre momentul depunerii (la o temperatură T_s) și momentul măsurării (la o temperatură T_0). Luînd în considerare adeziunea rigidă dintre suport și strat, se poate scrie următoarea expresie pentru deformația stratului

$$\varepsilon_{st} = (\alpha_{st} - \alpha_{sup})\,(T_s - T_0), \qquad 8.2.4$$

α_{st} și α_{sup} fiind coeficienții de dilatare pentru strat, respectiv pentru suport. Cunoscînd pe ε_{st} se poate calcula tensiunea în strat prin înmulțirea deformației ε cu modulul de elasticitate. Coeficientul de dilatare al sticlei este aproximativ egal cu 8. Pentru multe metale acest coeficient variază între 10 și 20, iar pentru cristalele elementelor alcalino-pămîntoase între 30 și 40 (toate valorile se iau în unități 10^{-6}/°C, [18]. Întrucît $\Delta T = T_s - T_0$ este de obicei pozitivă, pentru metale depuse pe sticlă rezultă $\varepsilon_{st} > 0$, și, ca atare, și tensiunea $\sigma = \varepsilon E$ rezultă tot pozitivă, ceea ce corespunde unei întinderi, pe cînd în cazul folosirii unor suporturi din cristale de elemente alcalino-pămîntoase se obține $\sigma < 0$, adică o comprimare (contracție) a stratului [2]. Pentru straturile de Ni depuse pe NaCl la $T_s = 275$°C s-a găsit că tensiunile reprezintă comprimări avînd valori de ordinul a 10^{10} dyn/cm^2[27]. În figura 8.4, redată după Hoffman [18], sînt reprezentate tensiunile termice în funcție de grosimea straturilor, pentru datele găsite de autorii lucrărilor [24 ÷ 26].

[2] Tensiunile termice în straturi metalice de In, Pb, Sn, au fost studiate în [24÷26], iar cele din straturile semiconductoare crescute epitaxial pe NaCl au fost studiate în [23, 28, 29].

Uneori tensiunile termice dau o contribuție de aproape 100% la totalul tensiunilor mecanice din strat, mai ales în cazul cînd temperatura T_s, la care s-a depus stratul, este ridicată (v. formula 8.2.4). Pe lîngă tensiunile de natură termică, în straturile subțiri o importantă contribuție o au *tensiunile proprii (intrinseci)* legate de defecte, impurități, întrepătrunderi de faze etc. În acest caz tensiunile proprii depind mult

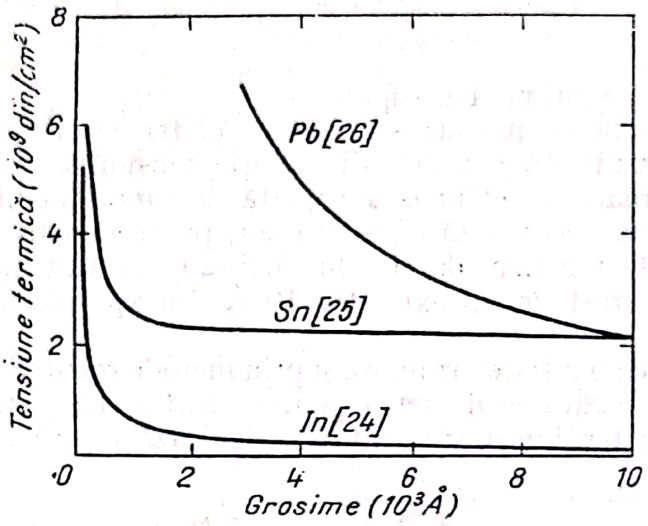


Fig. 8.4

de condițiile de creștere a straturilor, cel puțin pentru straturile nu prea groase ($< 1000 \div 2000$ Å), deci depind și de grosime. O asemenea dependență tipică, de grosimea stratului, este redată în figura 8.5, pentru straturile de Ag[30], Cu[31]. Tensiunile interne în diferite straturi metalice dielectrice, semiconductoare etc. au fost studiate de mulți cercetători [16, 20, 30 ÷ 38], care au relevat mai ales

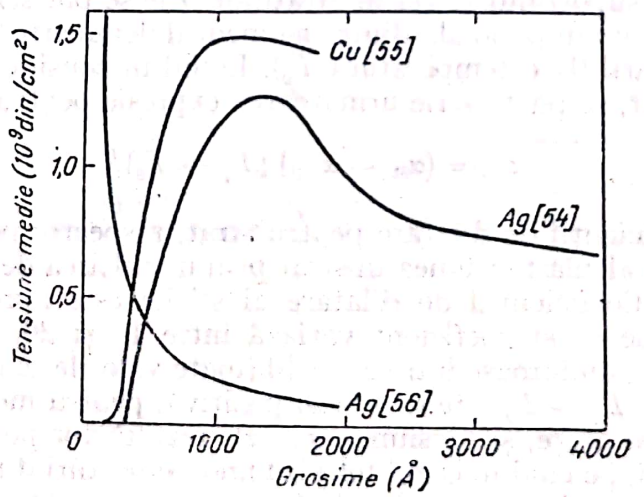


Fig. 8.5

influența condițiilor de creștere, a naturii și stării suportului, precum și acțiunea recristalizării (sau activării) asupra caracterului și numărului tensiunilor interne.

Dependența de grosime a tensiunilor interne poate fi diferit relevată, în raport cu diferitele metode de investigare. În figura 8.6 sînt redate rezultatele măsurării tensiunilor mecanice în straturile de Au, făcute prin metoda plăcii (membranei)

Scanned with OKEN Scanner

rotunde (curba 1) și prin metode roentgenografice (curba 2), [22]. Se observă că pentru grosimi sub 1000 Å straturile prezintă o distribuție neomogenă a tensiunilor, după care urmează o regiune cu o distribuție omogenă a tensiunilor (relevată prin metode roentgenografice).

Dependența valorii medii a tensiunilor, de temperatura suportului, pentru diferite materiale, este reprezentată în figura 8.7 și anume pentru permaloi [33], pentru

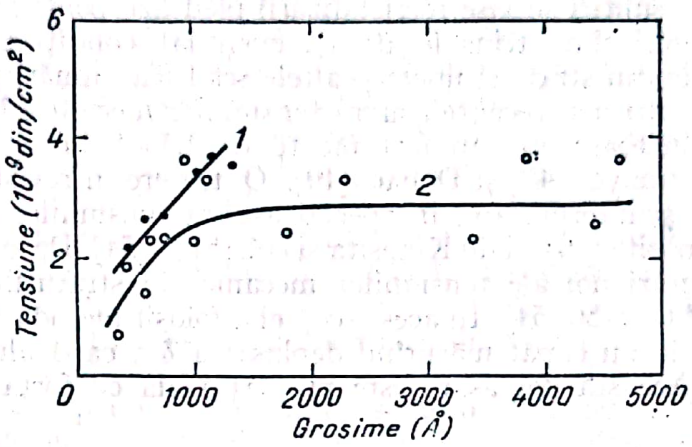


Fig. 8.6

Cu[31] și pentru Ni[34]. Se observă o tendință de scădere a tensiunilor proprii cu creșterea temperaturii, apărînd chiar tensiuni negative sub axa 0 (de comprimare) pentru Cu și permaloi [33]. În cazul curbelor pline pentru permaloi [38], s-au luat în considerare tensiunile totale (și cele termice) care apar în strat, de aceea curbele, peste $T_s \simeq 300°C$, cresc (fig. 8.7).

Asupra tensiunilor interne (numărului și valorii lor) influențează și *transformările de fază* în straturi [44], oxizii care apar la suprafață, tratamentele termice, bombar-

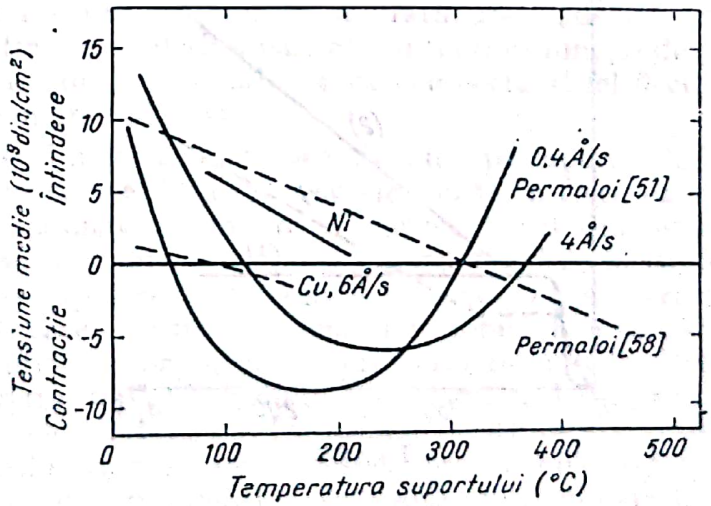


Fig. 8.7

damentul ionic sau cu radiații ionizante, tensiunile superficiale (ale stratului), relaxarea la granițele dintre cristalite etc. [36 ÷ 40]. Cauzele menționate mai sus, ca și altele similare, pot sta la originea tensiunilor proprii (intrinseci) a căror natură nu este pe deplin elucidată. În categoria acestor cauze poate fi introdusă și evapo-

Scanned with OKEN Scanner

rarea pe suport înclinat, care duce la apariția unei anizotropii a tensiunilor (41 ÷ 42].

Folosirea evaporării pe suport înclinat și a altor metode de obținere a unor defecte și tensiuni interne anizotrope prezintă o mare importanță în cazul straturilor feromagnetice, la care anizotropia magnetică este puternic influențată (și uneori condiționată) de existența și valoarea unor asemenea tensiuni și defecte structurale. Modificările structurale care au loc în același timp cu cele ale tensiunilor interne proprii în straturile subțiri supuse recristalizării pledează pentru ipoteza în virtutea căreia aceste tensiuni sînt strîns legate (și eventual condiționate, generate) de defectele structurale din strat; și unele și altele scad (ca număr) în urma tratamentelor termice. Cercetări mai recente asupra tensiunilor mecanice în straturile subțiri metalice, semiconductoare etc. au fost făcute de Klokholm [45, 46], Wilcock și Campbell [47], Rottmayer [48] și Doljack[49]. O trecere în revistă, critică, a metodelor de cercetare și interpretare, în special asupra tensiunilor interne intrinsece, a fost făcută de Kinosita [50], și de Kinosita și col. [51 ÷ 54]. De asemenea, Kinosita a efectuat și măsurări noi ale tensiunilor mecanice în straturile de Ag depuse pe mică în vid de 10^{-8} torr [50, 54]. În acest scop el a folosit metoda încastrării ansamblului strat-suport la un capăt măsurînd deplasarea δ a capătului liber supus unei forțe de apăsare. Această deplasare este proporțională cu forța S, calculată prin formula [50]

$$S = \frac{E_{sup} D^2}{3l^2(1 - \nu_{sup})} \left[1 + 3 \frac{E_{str}}{E_{sup}} \frac{d}{D}\right] \delta, \qquad 8.2.5$$

D fiind grosimea suportului, l lungimea acestuia (partea neîncastrată), d grosimea stratului, ν coeficientul Poisson, iar E_{sup} și E_{str} modulele lui Young pentru suport și respectiv pentru strat. Rezultatele măsurării lui δ în funcție de grosimea straturilor, obținute pe suport încălzit (1) sau neîncălzit (2), sînt reprezentate în figura 8.8.

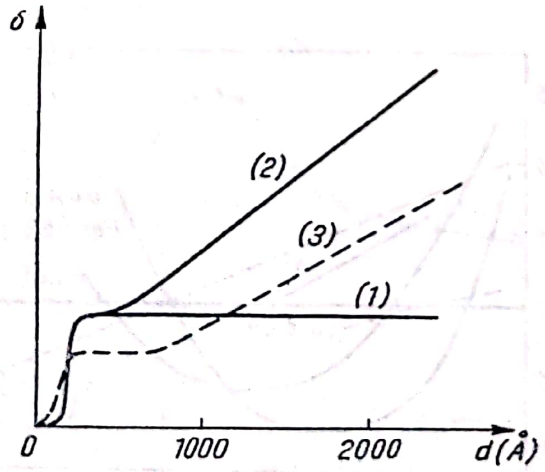


Fig. 8.8

Curba punctată (3) reprezintă dependența $\delta = f(d)$ pentru probele depuse (pe mică) și păstrate în vid de 10^{-5} torr [54].

Recent Edward [83] a studiat relieful de tensiuni mecanice în straturile subțiri de siliciu în funcție de gradul de cristalinitate (epitaxial orientat, monocristal), folosind în acest scop un microscop electronic cu baleiaj.

Scanned with OKEN Scanner

8.3. Metode de încercare și măsurare a unor proprietăți mecanice ale straturilor subțiri

Pe lîngă tensiuni mecanice și defecte structurale de tipul dislocațiilor, maclelor, microfisurilor etc., straturile subțiri prezintă și alte caracteristici mecanice cum sînt *adeziunea* la suport, *duritatea* și *rezistența mecanică*, *densitatea*, *proprietăți mecano-elastice* etc.

Adeziunea stratului la suport depinde de mulți factori, despre care s-a discutat și în capitolele referitoare la proprietățile structurale și la metodele de creștere a straturilor. Ea este legată de natura forțelor de interacție strat-suport (mai ales forțe de tip Van der Waals și de natură electrostatică [55 ÷ 57]. Adeziunea straturilor la suport depinde mult de natura (chimică), curățenia și microstructura suportului. Ea depinde de asemenea de temperatura suportului, tehnologia de depunere, natura materialului, condițiile de tratament ulterior sau de păstrare etc.

În general, se obține o adeziune puternică în cazul suporturilor curate, cu puține defecte structurale, degazate termic în vid și încălzite la temperaturi ridicate în timpul depunerii. Această ultimă condiție duce, după cum s-a văzut, la o creștere a numărului și intensității tensiunilor mecanice de origine termică în strat. Tratamentul termic ulterior al probelor în vid sau în atmosferă inertă duce la creșterea adeziunii probei (la suport) și a durității stratului [58, 59).

Determinarea adeziunii stratului se face uneori concomitent cu măsurarea durității și rezistenței lor mecanice. Deși aceste mărimi trebuie măsurate și analizate separat, ele diferind principial, datorită grosimii mici a straturilor este dificil să fie măsurate și studiate separat. La straturi „groase" (zeci de μ) sau la foițe metalice acest lucru este posibil (dealtfel, pentru aceste folii au și fost făcute cele mai multe determinări).

Una din metodele vechi, dar destul de eficiente, de constatare calitativă (și uneori chiar cantitativă) a gradului de adeziune a stratului constă în următoarele. Pe stratul de cercetat se depune o peliculă fină de lac (de exemplu lac de bachelită) și se lasă pînă se usucă complet sau aproape complet. Cu ajutorul unei pensete fine se deslipește un capăt al peliculei de lac, după care se deslipește ușor pelicula de strat trăgînd-o cu ajutorul pensetei. Dacă stratul are o adeziune mare, el va rămîne intact; în caz contrar se va deslipi parțial sau total în funcție de gradul de adeziune de natura stratului (un strat metalic se va comporta altfel decît un strat de oxid, sau o peliculă de material plastic).

Duritatea și uneori implicit adeziunea stratului pe suport este încercată de multe ori prin mijloace mecanice. Una din metode constă în frecarea stratului cu un cap de probă special, acționat mecanic de o mașină ca cea din figura 8.9 realizată de Sinelnikov și Șklearovski [61]. În această mașină capul de lucru, 6, este fix și apasă ușor asupra probei (apăsarea este reglată de arcul 9 și de eventualele sarcini ce se depun pe discul 8) care este fixată pe măsuța mobilă 4. Această măsuță, împreună cu suportul ce conține proba, se mișcă prin fața capului 6, cu ajutorul motorului electric 1 prin intermediul reductorului 2 și al bielei 3 (fig. 8.9). Metoda, cu mici modificări, a fost folosită încă de Townsley [60]. O atenție deosebită trebuie însă acordată materialului care freacă suprafața probei. Folosirea cauciucului (gumei), lemnului, pielii etc. nu este indicată. Rezultate mulțumitoare dau pielea de căprioară și pastele fine de șlefuit. Aprecierea adeziunii și durității se face prin examinarea (eventual la microscop) a suprafeței frecate după un număr determinat de curse, ale măsuței cu proba, prin fața capului de lucru (de frecare).

Cu ajutorul dispozitivului descris s-a studiat [61] duritatea și în același timp adeziunea straturilor de Al depuse pe sticlă în vid de 10^{-5} torr, în funcție de tem-

Scanned with OKEN Scanner

peratura suportului (fig. 8.10). Suportul a fost bine spălat și apoi degazat în vid timp de 15 ÷ 20 min la 500°C. Din figura 8.10 se observă că o foarte bună aderiune se obține la temperaturi de 400 ÷ 450°C, după care se constată o saturare. În acest interval de temperaturi se constată o ușoară întrepătrundere a stratului

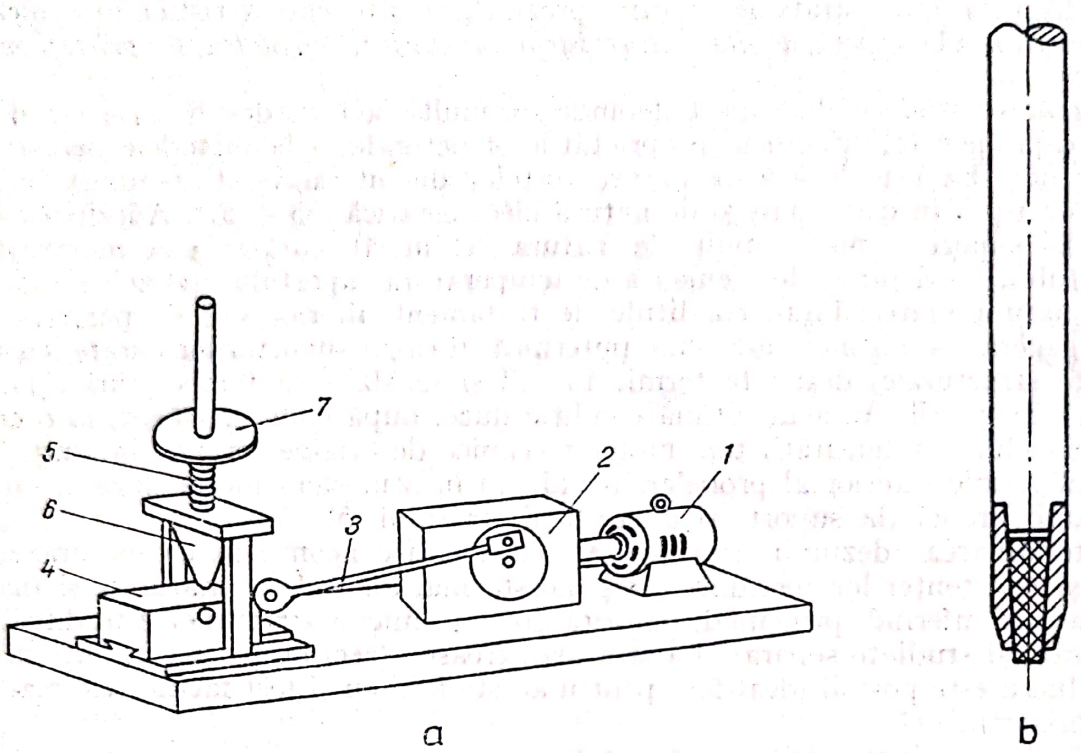


Fig. 8.9

cu materialul suportului, ceea ce indică prezența unor transformări ale sticlei (suportului) la aceste temperaturi.

Numeroase cercetări au arătat că straturile unor metale ușor oxidabile, ca Al, Cr etc., au o foarte bună adeziune la suport pe cînd cele ale metalelor nobile, cum

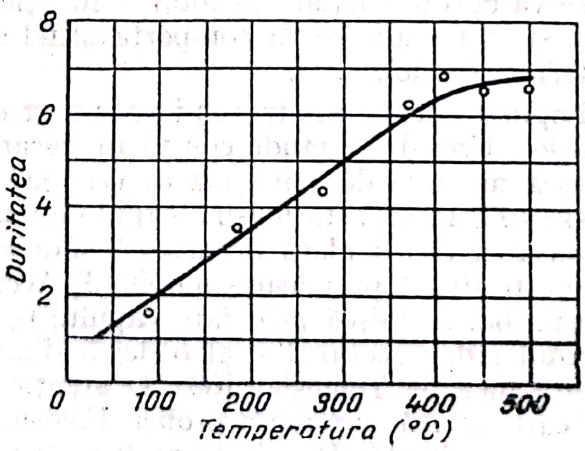


Fig. 8.10

sînt Au, Ag, Pt, aderă slab și se pot deslipi ușor. S-a presupus atunci că pentru primele metale se formează mai întîi un strat de oxid în timpul primelor stadii de condensare, cînd atomii incidenți reacționează cu oxigenul adsorbit sau cu moleculele de apă de la suprafața sticlei (suportului), după care se depune stratul propriu-

Scanned with OKEN Scanner

zis, stratul de oxid avînd un rol de „liant" activ [62]. Într-adevăr, prin depunerea argintului (sau altui metal nobil) pe un suport de sticlă acoperit parțial cu un strat activ de (oxid de) metal, s-a constatat creșterea adeziunii de mai multe ori în regiunile acoperite preliminar cu acest „liant" [62, 63]. Este posibil însă ca adeziunea să crească și din cauză că este vorba de o depunere multi-strat, care asigură o mai bună trecere de la un material (sticlă) la altul (Ag) cu coeficienți de dilatare termică mult diferiți, avînd alt caracter al forțelor de adeziune (superficială) și diferențe chimice puternice etc.

Metoda testului prin frecare a fost folosită și perfecționată și de mulți alți cercetători [64 ÷ 67]. Prin zgîriere au loc puternice apăsări locale ale *identorului* asupra stratului, producînd deformarea acestuia și ducînd la apariția unor *forțe de forfecare* (locale) între strat și suport. Mărimea acestor forțe — care se pot determina experimental și teoretic — caracterizează adeziunea stratului la suport. În figura 8.11 sînt date valorile forței de forfecare raportată la unitatea de suprafață, în funcție de energia Van der Waals de atracție dintre suport și diferite metale depuse pe NaCl, KCl și KBr [55].

Pe lîngă metoda zgîrierii și frecării, *microduritatea* straturilor subțiri se mai poate măsura și folosind *identorul de diamant* după metoda Brinnell, Vikers etc. Penetrarea identorului în trei sau patru colțuri sau cu bilă se face static sau dinamic, microduritatea determinîndu-se după forma și mărimea microurmei lăsate pe suprafața stratului. Caracteristicile microurmei se determină de obicei pe cale optică. Unul din aparatele folosite cu succes în măsurarea durității straturilor și altor probe este microdurimetrul PMT-3, înzestrat cu microscop optic (fig. 8.12); aparatului i se poate atașa și un dispozitiv pentru fotografierea urmelor obținute. Un aparat ingenios și precis pentru măsurarea microdurității straturilor a fost realizat de

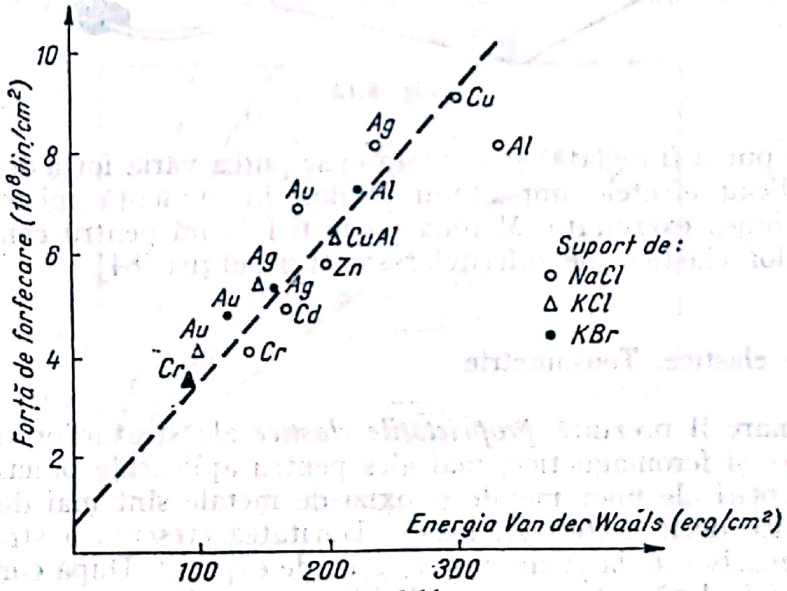


Fig. 8.11

Nishibori și Kinosita [50, 54]. Cu acest aparat autorii [50] au măsurat microduritatea în straturile de LiF, MgF_2, Cr și Ag avînd diferite grosimi.

Winter a măsurat unele caracteristici mecanice (duritate, elasticitate, tensiuni la întindere etc.) ale straturilor policristaline sau monocristaline de argint obținute prin evaporare în vid [84], folosind o metodă specială, de observare a deformării stratului sub acțiunea impactului dintre o bilă foarte mică și strat. Stratul era sus-

Scanned with OKEN Scanner

pendat liber pe o grilă (sită) utilizată la microscopul electronic, iar apăsarea era aplicată în regiunile dintre ochiuri, îndoirea fiind observată cu ajutorul microscopului electronic. Particula sferică din fier, de dimensiuni micronice ($1 \div 10\mu$), era proiectată asupra probei prin procedee electrostatice [85]. În funcție de viteza

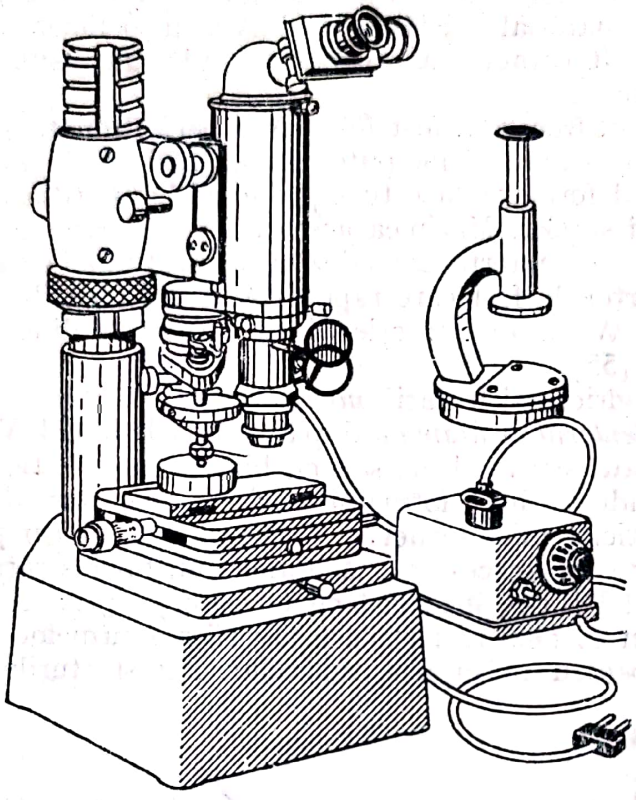


Fig. 8.12

particulei (care putea fi reglată) și de masa ei se putea varia forța de apăsare. Microfotografiile indicau efectele impactului punînd în evidență microdeformațiile în funcție de presiunea exercitată. Metoda poate fi folosită pentru compararea rapidă a caracteristicilor elastice ale diferitelor straturi subțiri [84].

8.4. **Proprietăți elastice. Tensometrie**

Un interes mare îl prezintă *proprietățile elastice* ale straturilor subțiri metalice, semiconductoare și feromagnetice, mai ales pentru aplicațiile practice. S-a stabilit că straturile subțiri ale unor metale și oxizi de metale sînt mai dure și în același timp mai elastice decît materialul masiv. Duritatea crescută a straturilor față de a materialului masiv este la prima vedere greu de explicat. După cum s-a constatat, ea poate fi pusă în legătură cu numărul ridicat de dislocații existente în straturile subțiri și cu faptul că mișcarea (deplasarea) acestor dislocații este limitată, în același timp neexistînd surse noi de dislocații [18].

Pentru măsurarea tensiunilor elastice care apar la întinderea stratului, cel mai mult s-a folosit *metoda membranei* [68 ÷ 70]. În această metodă stratul este fixat cu marginile pe gura unui tub cilindric după care este supus presiunii. Modul de fixare a stratului este diferit, în funcție de îndemînarea experimentatorului. Una din metode constă în fixarea la gura tubului a unei plăcuțe din material plastic peste

Scanned with OKEN Scanner

care se depune stratul. Suportul plastic este apoi dizolvat într-o soluție adecvată. Alt procedeu constă în practicarea unei găuri în suport prin care se apasă apoi asupra stratului. Adesea, pentru încercările la întindere ale stratului, se folosesc balanțe de torsiune [71] sau metode electromagnetice de întindere a stratului [72, 73]. Prin metoda balanței de torsiune s-au putut determina alungiri Δl egale cu 5Å, iar pe cale electromagnetică s-au măsurat alungiri de pînă la 0,2μ. Blakel [74] a folosit un *traductor tensometric* din staniol corodat, cu care a măsurat viteze de deformație de 0,2% pe minut. De altfel, însăși straturile subțiri metalice și semiconductoare posedă interesante *proprietăți tensometrice*, despre care se va vorbi în continuare.

O metodă precisă, foarte utilizată, de studiu al tensiunilor elastice în straturile subțiri este metoda microscopului electronic. Foița metalică este fixată pe un patron special care, dilatîndu-se termic, își depărtează extremitățile întinzînd proba pînă la rupere. Evident, există diferite procedee de prindere și solicitare a probei studiate [75, 76]. Deși calcularea tensiunilor elastice este greoaie, deoarece efortul de întindere nu este uniform, metoda este avantajoasă deoarece se pot observa imaginile microscopice în diferite stadii ale solicitării probei.

Determinări experimentale de tensiuni elastice au fost efectuate la multe tipuri de straturi subțiri. Astfel, straturile monocristaline de Au au fost studiate în lucrările [69, 78, 79], cele policristaline de Au și Ag în [68, 72, 74, 77, 80], cele de Cu în [81, 82], cele de Ni în [70, 73], Al în [77] folosindu-se în acest scop metodele enumerate mai sus (metoda membranei, *balanței de torsiune*, metode electrono-microscopice, difracția de electroni etc.). În figura 8.13 este reprezentată schematic, după Blakely [74], dependența procesului de deformație la întindere în funcție de mărimea grăunțelor cristaline în straturile policristaline și epitaxiale de Au. După cum se observă, procesul de deformație are loc aproape la fel în ambele tipuri de straturi, ceea ce impune concluzia că acest proces nu depinde decît foarte puțin

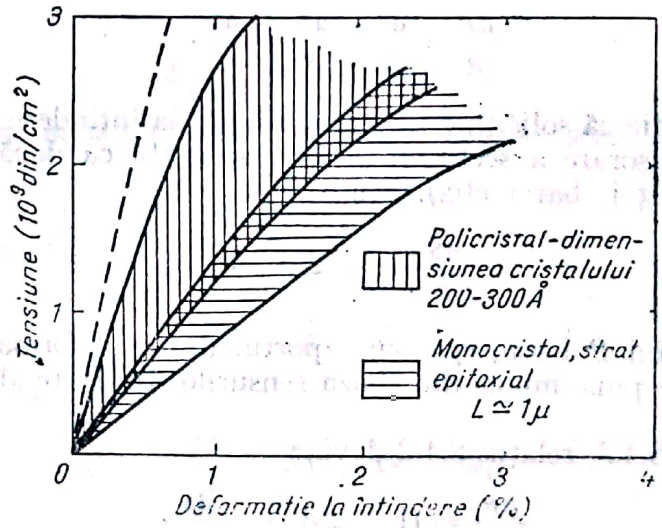


Fig. 8.13

de mărimea cristalitelor. În straturile subțiri metalice sau semiconductoare se constată un puternic *efect tensometric*, care constă în modificarea rezistenței eșantionului la deformații mecanice produse prin întindere, comprimare etc.; uneori *efectul* se numește *piezorezistiv*.

Efectul tensorezistiv este folosit atît în studiul proprietăților mecanice ale materialelor, cît și la realizarea traductoarelor tensorezistive. Aceste traductoare, care au

Scanned with OKEN Scanner

fost realizate mai întîi din conductorii metalici subțiri sau din benzi sau fire semiconductoare [86], au început să se fabrice și pe bază de straturi subțiri semiconductoare [87 ÷ 94].

La metale sensibilitatea tensotraductoarelor este relativ mică (0,1 ÷ 5), pe cînd la tensotraductoarele semiconductoare coeficientul de sensibilitate atinge valori egale cu 100 ÷ 300. În schimb, la acestea din urmă coeficientul de sensibilitate depinde mult de temperatură, de impurități, de condițiile externe etc., ceea ce reclamă folosirea unor circuite speciale de corecție și protecție.

Straturile subțiri de Bi ($d \simeq 0{,}5\mu$) depuse pe un suport de lac au coeficienți tensorezistivi de sensibilitate de ordinul a 20 ÷ 22, avînd o rezistență ohmică de 180 ÷ 200 Ω. Ele s-au dovedit destul de stabile cu temperatura [92, 93]. În lucrarea [95] sînt descrise traductoare tensorezistive sub forma unui mic disc metalic fixat pe un suport ceramic, peste care s-au depus în vid patru elemente de siliciu în schemă de punte.

Fenomenul tensorezistiv se explică prin variația dimensiunilor; în cazul semiconductorilor mai intervine și efectul variației zonei interzise sub acțiunea solicitărilor mecanice, ceea ce se reflectă în variația corespunzătoare a rezistivității. Acest ultim fapt este luat în considerare la semiconductorii a căror lărgime a zonei interzise variază datorită presiunii sau solicitării la întindere a materialului.

Variația rezistenței $R = \rho \frac{l}{S}$ în funcție de variația dimensiunilor geometrice (în urma solicitării) se poate exprima [86, 96, 97] prin formula

$$\mathrm{d}R = \frac{\rho}{S}\,\mathrm{d}l - \rho\frac{l\,\mathrm{d}S}{S^2} - l\frac{\mathrm{d}\rho}{S}. \qquad 8.4.1$$

Împărțind cu $R = \rho\frac{l}{S}$, se obține

$$\frac{\mathrm{d}R}{R} = \frac{\mathrm{d}l}{l} - \frac{\mathrm{d}S}{S} + \frac{\mathrm{d}\rho}{\rho}. \qquad 8.4.2$$

Din mecanică se știe că solicitînd un corp (o bară) la întindere, pe lîngă alungire se constată și o micșorare a secțiunii probei; se arată că dacă S este secțiunea conductorului (plăcuței, barei etc.), atunci

$$\frac{\mathrm{d}S}{S} = -2\nu\frac{\Delta l}{l}, \qquad 8.4.3$$

ν fiind coeficientul lui Poisson, egal cu raportul dintre deformația transversală și cea longitudinală; se pune minus din cauza sensurilor contrare ale celor două deformații.

Ținînd seama de 8.4.3, relația 8.4.2 devine

$$\frac{\mathrm{d}R}{R} = (1 + 2\nu)\frac{\mathrm{d}l}{l} + \frac{\mathrm{d}\rho}{\rho}. \qquad 8.4.4$$

Sensibilitatea g a unui traductor tensorezistiv este definită prin

$$g = \frac{\frac{\mathrm{d}R}{R}}{\frac{\mathrm{d}l}{l}} = \frac{1}{\varepsilon}\frac{\mathrm{d}R}{R}, \qquad 8.4.5$$

Scanned with OKEN Scanner

$\frac{dl}{l} = \nu$ fiind alungirea relativă. Ținînd seama de 8.4.4 relația 8.4.5 devine

$$g = 1 + 2\nu + \frac{\frac{d\rho}{\rho}}{\varepsilon}. \qquad 8.4.6$$

Majoritatea metalelor în stare de conductori sau foițe au $\nu \approx 0{,}3$ pentru deformații elastice și $\nu \simeq 0{,}5$ pentru deformații plastice. S-a constatat că în cazul metalelor ρ variază cu deformația după legea (semiempirică)

$$\rho = \rho_0 \left(1 + m \frac{dV}{V}\right), \qquad 8.4.7$$

m fiind o constantă pentru materialul dat, iar V volumul. Dacă se ține seama și de faptul că

$$\frac{dV}{V} = \frac{l\,dS}{Sl} + \frac{S\,dl}{Sl}, \qquad 8.4.8$$

rezultă

$$\rho = \rho_0 \left[1 + m \frac{dl}{l}(1 - 2\nu)\right]. \qquad 8.4.9$$

În acest caz

$$\frac{\frac{d\rho}{\rho}}{\varepsilon} = m(1 - 2\nu) \qquad 8.4.10$$

și relația 8.4.6 devine

$$g = 1 + 2\nu + m(1 - 2\nu). \qquad 8.4.11$$

Folosind notația $m_1 = m(1 - 2\nu)$, relația 8.4.11 se scrie

$$g = 1 + 2\nu + m_1. \qquad 8.4.12$$

Din 8.4.5 se observă că

$$\frac{dR}{R} = \varepsilon g \qquad 8.4.13$$

sau, ținînd seama de 8.4.12,

$$\frac{dR}{R} = \varepsilon(1 + 2\nu + m_1) \qquad 8.4.14$$

În multe lucrări coeficientul m_1 se exprimă cu ajutorul modulului lui Young E și al coeficientului piezorezistiv longitudinal π_l:

$$m_1 = \pi_l E. \qquad 8.4.15$$

În acest caz 8.4.14 devine

$$\frac{\Delta R}{R} = (1 + 2\nu + \pi_l E)\,\varepsilon. \qquad 8.4.16$$

Scanned with OKEN Scanner

Materialele semiconductoare, ca Si, Ge, PbTe etc., prezintă o mare sensibilitate tensorezistivă. Acest fapt este legat atît de variația dimensiunilor (v. mai sus), cît și, mai ales, de natura zonelor energetice din semiconductori. Efectul tensorezistiv (sau piezorezistiv) apare în semiconductorii cu multe văi în zona de conducție, în materiale impurificate în mod corespunzător. Materialul are de obicei o anizotropie a coeficientului piezorezistiv, care este un tensor de rangul patru [86]. Pentru semiconductorii cu maximul de sensibilitate de-a lungul axei [111], variația $\frac{\Delta R}{R}$ se poate exprima sub forma [86, 98]

$$\frac{\Delta R}{R} = D\varepsilon + \beta\varepsilon^2. \qquad 8.4.17$$

Pentru Ge de tip n, cu maximul de sensibilitate, orientat de-a lungul axei [100], teoria conduce la ecuația

$$\frac{\Delta R}{R} = -125\,\varepsilon + 26\,000\,\varepsilon^2. \qquad 8.4.18$$

Pentru materiale de tip p constanta D este în general pozitivă.

Proprietățile tensorezistive ale straturilor subțiri de Ge în stare amorfă au fost studiate în lucrările [99, 100], iar cele ale straturilor policristaline de Ge în [101,102]. Straturile subțiri policristaline de germaniu au fost obținute prin evaporare termică în vid în diferite condiții experimentale; autorii [102] au studiat anume influența factorilor de obținere asupra sensibilității piezorezistive a straturilor, găsind că cea mai mare valoare a sensibilității se obține la straturile de Ge care au cristalite mari și o bună structură cristalină [102].

Influența purtătorilor de neechilibru, generați de exemplu prin iluminarea semiconductorului, asupra proprietăților elastice ale Ge și Si au fost studiate în lucrările [103 ÷ 105]. Cea mai pronunțată dependență era observată în acel domeniu al spectrului pentru care este caracteristică fotoconducția materialului. Efecte similare au fost constatate la CdS, ZnS, CdSe [106 ÷ 108].

Dey și Singh au studiat caracteristicile traductoarelor piezorezistive de CdSe și ale ansamblului CdSe — SiO [108]. Prin aplicarea unei tensiuni V_g pe electrodul de comandă al dispozitivului, intensitatea curentului prin strat era modificată datorită în special următoarelor cauze: efectului piezoelectric, variația lărgimii benzii interzise și modulării mobilității purtătorilor. De asemenea, autorii [108] au studiat influența capcanelor și a stărilor donoare de la interfața semiconductor-dielectric și din interiorul dielectricului asupra curentului prin dispozitiv. Dacă n_b este concentrația de purtători în regiunile de bariere intercristaline, iar n_c concentrația de purtători din cristalite, atunci mobilitatea efectivă va fi [108]

$$\mu_{ef} = \mu \frac{n_b}{n_c}, \qquad 8.4.19$$

μ fiind mobilitatea semiconductorului. Datorită deformației are loc o variație a lărgimii zonei interzise, deci o variație a concentrației și ca urmare o modificare a rezistivității. Deși atît n_b cît și n_c cresc, în general creșterea $\Delta n_c \ll n_c$. Dacă se consideră că cca 4% din variația conductibilității se datorește variației benzii interzise, atunci 8.4.19 devine [108]

$$\mu_{ef}(1 + 0{,}04) = \mu \frac{n_b + \Delta n_b}{n_c}. \qquad 8.4.20$$

Scanned with OKEN Scanner

De aici rezultă $\frac{\Delta n_b}{n_b} = 0{,}04$. Variația benzii interzise în straturile de CdSe, datorată unor tensiuni ε egale cu $1{,}8 \cdot 10^{-3}$, se estimează la $-0{,}006$ eV[108, 109].

În cazul substanțelor cu zone de conducție complexe, cum sînt Ge și Si de tip *n*, deformația mecanică produce o variație mare a rezistenței, care nu poate fi pusă numai pe seama variației concentrației de purtători. Explicația constă în aceea că, datorită anizotropiei deformației, minimele de energie se deplasează astfel încît acele minime care coboară vor da o contribuție mai mare la conductibilitate, decît cele care se ridică. Variația conductibilității se observă în acest caz numai dacă suprafețele de energie nu sînt sferice [106].

Meiskin și col. au studiat mai recent proprietățile tensorezistive și stabilitatea traductoarelor respective din straturi subțiri metalice de Au, Ta, cermeturi de Cr-SiO, Au-SiO etc. [110]. Ei au folosit straturi ultrasubțiri formate din porțiuni discontinue („insulițe"), constatîndu-se că în acest caz sensibilitatea g (sau *factorul de joj*ă) crește apreciabil (cu $1 \div 2$ ordine) față de materialul masiv [$110 \div 113$]. Această valoare mare a lui g (care varia între 10 și 50) depinde de tunelarea electronilor între insulițe. După cum s-a menționat, creșterea lui g a fost constatată și în cazul straturilor subțiri ($d \simeq 0{,}5\,\mu$) de Bi[92, 93].

8.5. Unele considerații asupra proprietăților termice ale straturilor subțiri

Întrucît majoritatea proprietăților termice și termoelectrice ale straturilor subțiri au fost analizate în capitolul 6, aici vor fi făcute numai unele completări în ceea ce privește proprietățile straturilor subțiri, cu referiri în special asupra *coeficientului termic al rezistenței* și asupra *conductibilității termice.*

După cum se știe, cele mai bune corpuri conducătoare de căldură și de electri citate sînt metalele. Deoarece conductibilitatea electrică este asigurată prin electronii liberi sau de valență, este de presupus că și conductibilitatea termică se datorește acelorași electroni. La conductibilitatea termică participă în mare măsură și fononii care se propagă în cristal cu viteza sunetului. Aceasta nu înseamnă că și căldura se propagă cu aceeași viteză, deoarece intervine și împrăștierea fononilori pe fononi și pe alte neregularități.

După cum s-a arătat în capitolul 6, dacă asupra unui sistem în echilibru intervine din exterior o forță sau o acțiune oarecare, acesta se abate de la echilibru și în respectivul sistem apar fenomene de transport. Dacă este aplicat un gradient de temperatură ∇T, atunci în sistem apare un flux de energie termică $\boldsymbol{W}$ în direcția contrară lui ∇T [106],

$$\boldsymbol{W} = -\varkappa \nabla T; \qquad 8.5.1$$

$\varkappa = \frac{|\boldsymbol{W}|}{|\nabla T|}$ se numește *coeficient de termoconductibilitate* și este numeric egal cu cantitatea de energie care trece în unitatea de timp prin unitatea de secțiune din probă, la capetele căreia există un gradient $\nabla T = 1°\text{C}$. Întrucît întreaga conductibilitate termică este condiționată de transportul electronilor (sau și golurilor) și de oscilațiile rețelei (fononi), coeficientul $\varkappa$ va fi

$$\varkappa = \varkappa_e + \varkappa_L. \qquad 8.5.2$$

Termenul $\varkappa_L$, care caracterizează termoconductibilitatea prin fononi, trebuie să depindă de proprietățile elastice ale corpului solid, iar $\varkappa_e$ de concentrația de pur-

Scanned with OKEN Scanner

tători de sarcini. În dielectrici $\varkappa_L \gg \varkappa_e$, în metale $\varkappa_e \gg \varkappa_L$, pe cînd în semiconductori $\varkappa_e$ trebuie să depindă mult de compoziție și temperatură.

Pentru găsirea lui $\varkappa_e$ se apelează la ecuația de transport a lui Boltzmann, a cărei rezolvare, în ipoteza $\boldsymbol{j} = 0$ și în absența cîmpurilor magnetice externe ($\boldsymbol{B} = 0$), duce la [106, 115]

$$\varkappa_e = \frac{n}{m^*} \frac{\langle E^3\tau\rangle \langle E\tau\rangle - \langle E^2\tau\rangle^2}{T\langle E\tau\rangle}. \qquad 8.5.3$$

Pentru semiconductorii nedegenerați, în ipoteza că timpul de relaxare depinde de energie în modul $\tau = \tau_0 E^p$ și apelînd la funcția Γ a lui Euler (v. similar cu 6.2.20 ÷ 6.2.22), $\varkappa$ se poate scrie sub forma [106]

$$\varkappa_e = \frac{n\tau_0'}{m^*} \frac{5k_B^2 T}{h} \frac{7\dfrac{\Gamma\left(\frac{9}{2}+p\right)\cdot\Gamma\left(\frac{5}{2}+p\right)}{\Gamma\left(\frac{9}{2}\right)\cdot\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} - 5\dfrac{\Gamma^2\left(\frac{7}{2}+p\right)}{\Gamma^2\left(\frac{7}{2}\right)}}{\dfrac{\Gamma\left(\frac{5}{2}+p\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}}, \qquad 8.5.4$$

în care intervine o constantă necunoscută τ_0' ce poate fi eliminată considerînd raportul $\frac{\varkappa_e}{\sigma T} = L$, numit *numărul lui Lorentz*. Numărul lui Lorentz depinde numai de parametrul p. Dacă se scrie raportul dintre coeficientul de conductibilitate termică și coeficientul de conductibilitate electrică, se obține [106, 115]

$$\frac{\varkappa_e}{\sigma} = LT = \frac{k_B^2 T}{e^2}\left(\frac{5}{2}+p\right), \qquad 8.5.5$$

adică tocmai *legea Wiedeman-Franz*. În cazul $p = \frac{1}{2}$ se obține formula clasică caracteristică pentru metale

$$\frac{\varkappa_e}{\sigma} = \frac{3k_B^2}{e^2} T, \qquad 8.5.6$$

conform teoriei cinetice [116].

Dacă se ia în considerare și coeficientul $\varkappa_L$, se găsește pentru raportul $\frac{\varkappa}{\sigma T}$ expresia [117, 118]

$$\frac{\varkappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k_B^2 l_T}{3e^2 l_e}, \qquad 8.5.7$$

în care l_T și l_e reprezintă drumul liber mediu corespunzător conductibilității termice și respectiv electroconductibilității. Cînd se presupune existența acelorași mecanisme de împrăștiere atît pentru fononi cît și pentru electroni, adică $l_T \equiv l_e$, relația 8.5.7 devine

$$\frac{\varkappa}{\sigma T} = L = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} = 2{,}45 \cdot 10^{-8}\ (\mathrm{W}\cdot\Omega/^\circ\mathrm{K}^2). \qquad 8.5.8$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru conductibilitatea termică precum și pentru celelalte efecte (termoelectric, termomagnetic, coeficient termic al rezistivității), în cazul straturilor subțiri intervine efectul de dimensiune. Acesta a fost observat la Na de White și Woods [119]; la firele de In a fost analizat în lucrările [120, 121], iar în foliile de Al de Amundsen și Olsen [122]. În general, în literatură lipsesc aproape complet date asupra termoconductibilității în straturile subțiri, deși aceste date sînt deosebit de importante pentru înțelegerea fenomenelor de formare și creștere a straturilor, disiparea de căldură în dispozitivele peliculare, fenomenelor de îmbătrînire (v. și cap. 9). În legătură cu aplicațiile dispozitivelor peliculare depuse pe suporturi dielectrice (sticlă, ceramică), este interesant de studiat mecanismul de transport al căldurii prin suprafața de separare strat-dielectric; aceste probleme au fost studiate în lucrările [123 ÷ 128].

Coeficientul termic al rezistenței (CTR) depinde de particularitățile microstructurale ale stratului subțire. În cazul straturilor metalice foarte subțiri cu structură discontinuă, în care mecanismul conductibilității este determinat de efectul tunel, (CTR) poate avea atît semn negativ, cît și semn pozitiv [117, 129]. Straturile subțiri de Mo, Re și W au un CTR foarte mic ($\mathrm{CTR} < 5 \cdot 10^{-5}$) într-un larg interval de temperaturi (4,2 ÷ 700°K) [117, 130].

Coeficientul termic al rezistenței se definește în modul următor [117, 131]

$$\alpha = -\frac{1}{\sigma}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T}. \qquad 8.5.9$$

Întrucît, după cum s-a arătat în capitolul 6, electroconductibilitatea σ depinde mult de efectul de dimensiune, este evident (din 8.5.9) că și α va fi influențat de acest efect. Dacă variația drumului liber mediu l și a conductibilității σ în funcție de temperatură sînt aceleași (ceea ce este adevărat pentru $T > T_D$), atunci se poate scrie pentru α_0 corespunzător materialului masiv [117]

$$-\alpha_0 = \frac{1}{\sigma_0}\frac{\mathrm{d}\sigma_0}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{l}\frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}t}. \qquad 8.5.10$$

Folosind această relație, precum și expresia 6.2.49, se obține pentru CTR al stratului subțire [117, 131]:

$$\alpha_{\mathrm{strat}} = -\frac{1}{\sigma_s}\frac{\mathrm{d}\sigma_s}{\mathrm{d}T} \qquad 8.5.11$$

și

$$\frac{\alpha_s}{\alpha_0} = 1 - \varphi(\gamma)\frac{\mathrm{d}\left[\frac{\gamma}{\varphi(\gamma)}\right]}{\mathrm{d}\gamma}. \qquad 8.5.12$$

Dacă se consideră cazul stratului foarte subțire ($\gamma \gg 1$) sau gros ($\gamma < 1$) se găsește (v. și capitolul 6):

$$\frac{\alpha_s}{\alpha_0} \simeq 1 - \frac{3}{8}\frac{1-p}{\gamma} \quad (\gamma \gg 1) \qquad 8.5.13$$

$$\frac{\alpha_s}{\sigma_0} \simeq \frac{1}{\ln\left(\frac{1}{\gamma}\right) + 0{,}4228} \simeq \frac{1}{\ln\left(\frac{1}{\gamma}\right)} \quad (\gamma \ll 1;\ p < 1). \qquad 8.5.14$$

Scanned with OKEN Scanner

Rezultatele experimentale asupra lui α_s ale straturilor de Co, găsite de Savorin, sînt în bună concordanță cu formula teoretică 8.5.13 (pentru $p = 0$) [132]. În schimb, măsurările asupra lui α_s la straturile foarte subțiri de nichel au condus la unele neconcordanțe cu formula 8.5.12, probabil din cauza erorilor mari în măsurarea grosimii probelor [133]. Coeficientul termic al rezistenței pentru Cu și Ag a fost măsurat de [134], pentru Fe în lucrarea [135], iar pentru diferite metale alcaline (Ce, Na, Ka, Ru) în [136].

Bibliografie

1. C. A. WERT, R. M. THOMSON, *Physics of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1964.
2. B. I. PINES, *Lecții po strukturnomu analizu*, Izd. Harkovogo Universiteta, Harkov, 1967.
3. S. GÎDEA, M. PROTOPOPESCU, D. DRIMER, *Metalurgia fizică a semiconductorilor*, Editura Academiei R.P.R., București, 1963.
4. A. H. COTTRELL, *Theoretical Structural Metallurgy*, Edward Arnold, London, 1960.
5. J. E. JOHNSON, M. H. FRANCOMBE, în *Physics of Thin Films* (sub red. G. Hass, R. E. Thun), vol. *V*, Academic Press, New York, 1969.
6. D. J. DUMIN, „J. Appl. Phys.", *36*, 2700 (1965).
7. D. W. PASHLEY, și al., „Phil. Mag.", *10*, 127 (1964).
8. J. W. MATTHEWS, în *Physics of Thin Films*, (sub red. G. Hass, R. E Thun), vol. *IV*, Academic Press, New York, 1967.
9. D. V. PASHLEY, „Phil. Mag.", *4*, 316 (59).
10. J. W. MATTHEWS, D. L. ALLINSON, „Phil. Mag.", *8*, 1283 (1963).
11. J. W. MATTHEWS, „Phil. Mag.", *12*, 1143 (1965).
12. J. W. MATTHEWS și E. GRUNBAUM, „J. Appl. Phys. Lett.", *5*, 106, (1964).
13. M. J. BUERGER, *Elementary Crystallography*, New York, 1956.
14. H. P. MURBACH, H. WILHMAN, „Proc. Phys. Soc.", *B66*, 911 (1953).
15. H. BLACKBURN, D. S. CAMPBELL, „Phil. Mag.", *8*, 823 (1963).
16. H. BLACKBURN, D. S. CAMPBELL, în „Eight National Symposium on Vacuum Technology Transactions", Pergamon, Press, New York, 1961, p. 243.
17. G. G. STONEY „Proc. Roy. Soc.", *A82*, 172 (1909).
18. R. W. HOFFMAN, în *Physics of Thin Films* (sub red. G. Hass, R. E. Thun), vol. *III*, Academic Press, New York, London, 1966.
19. N. N. DAVIDENKOV, „F. T. T.", *2*, 2919 (1970).
20. K. KINOSITA și al., „J. Phys. Soc. Japan", *15*, 942 (1960).
21. A. KINBARA, „Oyo Butsuri", *30*, 496 (1961).
22. A. KINBARA, H. HARAKI, „Japan, J. Appl. Phys.", *4*, 243 (1965).
23. J. N. ZEMEL, NATO *Summer School on Thin Films*, MacMillan, London, 1965.
24. A. M. TOXEN, „Phys. Rev.", *123*, 442 (1961).
25. R. H. BLUMBERG, D. P. SERAPHIM, „J. Appl. Phys.", *33*, 163 (1962).
26. H. L. CASWELL și al., J. Appl. Phys.", *34*, 3261 (1963).
27. J. F. FREEDMAN, „IBM J. Res. Develop.", *6*, 449 (1962).
28. D. J. DUMIN, „J. Appl. Phys.", *36*, 2700 (1965).
29. R. L. PARKER, A. KRINSKY, „J. Appl. Phys.", *34*, 2700 (1963).
30. H. KATO și al., „Oyo Butsuri", *30*, 700 (1961).
31. H. HORIKOSHI și al., „Japan J. Appl. Phys.", *1*, 304 (1962).
32. H. HORIKOSHI, N. TAMURA, „Japan J. Appl. Phys.", *2*, 328 (1963).
33. M. PRUTTON, „Nature", *193*, 565 (1963).
34. R. W. HOFFMAN și al., „Proc. Phys. Soc.", *B67*, 497 (1954).

Scanned with OKEN Scanner

35. O. S. HEAVENS, S. D. SMITH, „J. Opt. Soc. Am.", *47*, 469 (1957).
36. J. PRIEST, H. L. CASWELL, Y. BUDO, „Vacuum", *12*, 301 (1962).
37. A. E. ENNOS, „Appl. Opt.", *5*, 51 (1966).
38. G. P. WEISS, D. O. SMITH, „J. Appl. Phys.", *33*, 1166S (1962).
39. J. S. HALLIDAY şi al., „Proc. Roy. Soc.", *A225*, 548 (1954).
40. D. O. SMITH şi al., „J. Appl. Phys.", *31*, 1755 (1960).
41. J. D. FINEGAN, R. W. HOFFMAN, în *Eighth National Symposium on Vacuum Technology Transactions*, Pergamon Press, New York, 1961, p. 935.
42. J. PRIEST şi al., „J. Appl. Phys.", *34*, 347 (1963).
43. M. S. COHEN şi al., „J. Appl. Phys.", *31*, 291S (1960).
44. G. GÜNTHER, W. BUCKEL, în *Basic Problems in Thin Film Physics* (sub red. R. NIEDERMAYER, H. MAYER), Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1966, p. 231.
45. E. KLOKHOLM, „Thin Solid Films", *4*, R9 (1969).
46. E. KLOKHOLM, „Rev. Sci. Instr.", *40*, 1054 (1969).
47. J. D. WILCOCK, D. S. CAMPBELL, „Thin Solid Films", *3*, 3 (1969).
48. R. E. ROTTMAYER, *AEC Technological Report 64*, Case Western Reserve Univ. of Cleveland, 1970.
49. F. A. DOLJACK, R. W. HOFFMAN, „Thin Solid Films", *12*, 71 (1972).
50. K. KINOSITA, „Thin Solid Films", *12*, 17 (1972).
51. K. KINOSITA, şi al., „Japan J. Appl. Phys.", *6*, 42 (1967).
52. K. MAKI şi al., „J. Vac. Sci. Tech.", *6*, 622 (1969).
53. Y. NAKAJIMA, K. KINOSITA, „Thin Solid Films", *5*, R5 (1970).
54. M. NISHIBORI, K. KINOSITA, „Japan J. Appl. Phys.", *11*, 758 (1972).
55. P. BENJAMIN, C. WEAVER, „Proc. Roy. Soc.", A*274*, 267 (1963).
56. D. C. WEST, „J. Appl. Phys.", *25*, 1054 (1954).
57. S. M. SKINNER, „J. Appl. Phys.", *26*, 498 (1955).
58. I. SPÎNULESCU, *Teză de doctorat*, Moskva, 1964.
59. I. SPÎNULESCU CARNARU, „Analele Univ. Bucureşti", ser. fiz. *16*, 27 (1966).
60. M. G. TOWNSLEY, „Rev. Sci. Instrum.", *16*, 143 (1945).
61. K. D. SINELNIKOV, I. N. SKLEAROVSKII, *Trudî Harkovogo Universiteta*, vol. *2*, 37, 1950.
62. R. C. WILLIAMS, R. C. BACKUS, „J. Appl. Phys.", *20*, 98 (1949).
63. I. N. ŞKLEAROVSKI, *Trudî Harkovogo Universiteta*, vol. *2*, 83 (1950).
64. L. HOLLAND, *Vacuum Deposition of Thin Films*, Chapman and Hall, London, 1956.
65. P. BENJAMIN, C. WEAWER, „Proc. Roy. Soc.", A*254*, 163, 177 (1960).
66. A. J. RAFFALOVICH, „Rev. Sci. Instr.", *37*, 368 (1966).
67. J. R. R. FREDERICK, K. C. LUDEMA, „J. Appl. Phys.", *35*, 256 (1964).
68. J. W. BEAMS, în *Structure and Properties of Thin Films* (sub red. C. A. NEUGEBAUSER şi al.), John Wiley & Sons, New York, 1959. p. 183.
69. A. CATLIN, W. P. WALKER, „J. Appl. Phys.", *31*, 2135 (1960).
70. S. JOVANOVIC, C. S. SMITH. „J. Appl. Phys.", *32*, 121 (1961).
71. D. M. MARSH, „J. Sci. Instr.", *38*, 229 (1961).
72. C. A. NEUGEBAUSER, „J. Appl. Phys.", *31*, 1096 (1960).
73. C. D'ANTONIO şi al., „Trans. AIME", *227*, 1346 (1963).
74. J. M. BLAKELY, „J. Appl. Phys.", *35*, 1756 (1964).
75. H. G. F. WILSDORF, „Rev. Sci. Instr.", *29*, 323 (1958).
76. D. W. PASHLEY, „Proc. Roy. Soc.", A*255*, 218 (1960).
77. L. S. PALATNIK şi al., „D.A.N. S.S.S.R.", *151*, 556 (1963).
78. G. A. BASSETT, D. W. PASHLEY, „J. Inst. Metals", *87*, 449 (1959).
79. D. M. MARSH, „J. Sci. Instr.", *36*, 165 (1959).
80. J. W. BEAMS şi al., „Phys. Rev.", *100*, 1657 (1955).
81. L. S. PALATNIK, A. I. ILINSKII, „F.T.T.", *3*, 2813 (1961).

Scanned with OKEN Scanner

129. C. A. NEUGEBAUER, *Transactions of 9th National Vacuum Symposium* MacMillan, New York, 1962, p. 45.
130. C. FELDMAN, „J. Appl. Phys.", *34*, 1710 (1963).
131. D. S. CAMPBELL, în *The Use of Thin Films in Physical Investigations* (sub red. J. C. ANDERSON) Academic Press, New York, 1966, p. 299.
132. F. SAVORIN, „Ann. Phys.", *5*, 1355 (1960).
133. E. C. CRITTENDEN şi al., „Rev. Mod. Phys.", *25*, 310 (1953).
134. F. W. REYNOLDS, G. R. STILWELL, „Phys. Rev.", *88*, 418 (1962).
135. K. H. ROSETTE, R. W. HOFFMAN, în *Structure and Properties of Thin Films* (sub red. C. A. Neugebauer şi al.), John Wiley & Sons New York, 1959, p. 370.
136. R. NOSSEK, Z. Naturforsch", *16a*, 1162 (1961).
137. B. T. BOIKO ŞI AL., „Thin Solid Films", *17*, 157 (1973).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 9.

Aplicaţiile straturilor subţiri în electronică şi microelectronică

9.1. Consideraţii generale

Electronica straturilor subţiri a căpătat o mare dezvoltare mai ales în ceea ce priveşte circuitele peliculare pasive, dispozitivele de înaltă frecvenţă, şi tehnica circuitelor integrate. În microelectronică, elementele pasive, cum sînt rezistoarele, condensatoarele, circuitele *RC*, dispozitivele de automatizare, se pot obţine cu valori nominale cît mai exacte numai pe baza straturilor subţiri şi mai puţin prin alte procedee (difuzie). Datorită acestui fapt, în acest capitol, se acordă un spaţiu larg tratării problemelor constructive şi funcţionale ale rezistenţelor şi condensatoarelor peliculare, circuitelor *RC*, circuitelor hibride etc. şi aplicaţiilor acestora în microelectronică şi în electronica frecvenţelor înalte.

Dispozitivele peliculare active, cum sînt diodele şi tranzistorii, deşi s-au obţinut cu peste 10 ÷ 12 ani în urmă, nu au căpătat încă o largă dezvoltare datorită unor dificultăţi legate de tehnologia şi reproductibilitatea caracteristicilor dispozitivelor respective. Diodele peliculare folosite în optoelectronică, automatizare, baterii solare etc. au un cîmp mai larg de aplicaţii în comparaţie cu heterojoncţiunile peliculare obişnuite.

9.2. Elemente electronice pasive

9.2.1. *Rezistenţe (rezistoare) peliculare*

Rezistenţele sub formă de straturi subţiri se fabrică sub forma unei benzi drepte, în zig-zag, sau sub altă formă, depusă pe un suport adecvat şi înzestrată cu două contacte chimice la capete (fig. 9.1). Ieşirile (electrozii de ieşire) trebuie să asigure

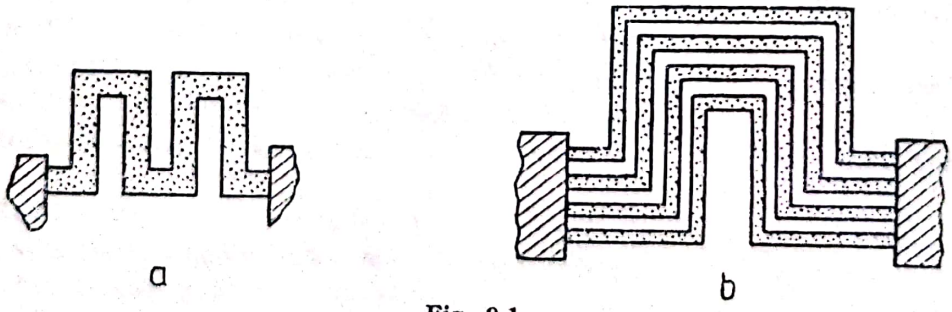


Fig. 9.1

un bun contact electric şi mecanic cu cele două terminale (capete) ale rezistenţei (rezistorului).

Materialele folosite în construcţia rezistenţelor peliculare trebuie să îndeplinească o serie de cerinţe de natură electrică, chimică şi mecanică. În cazul obţinerii rezis-

Scanned with OKEN Scanner

tenţelor prin evaporare în vid, pulverizare catodică sau depunere electrochimică, se impune ca adeziunea la suport să fie foarte bună chiar în cazul straturilor mai groase de $2 \div 10\mu$. Grosimea mai mare a peliculelor este necesară pentru a asigura dispozitivului sau întregii scheme o mai bună disipare termică.

Presupunînd rezistorul sub forma unei benzi dreptunghiulare de rezistivitate ρ şi lungime l, se poate scrie (fig. 9.2)

$$R = \rho \frac{l}{S} = \rho \frac{l}{wd}, \qquad 9.2.1$$

d fiind grosimea benzii, iar w lăţimea ei. Dacă se consideră că $l = w$, din 9.2.1 se obţine

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d}, \qquad 9.2.2$$

unde $R_{\square}$ se numeşte *„rezistenţă de pătrat"*. Se observă că $R_{\square}$ nu depinde de latura pătratului, ci numai de grosimea d a stratului, de materialul folosit şi de structura acestuia. $R_{\square}$ se exprimă în *ohmi pe pătrat* ($\Omega/\square$) care constituie un termen des folosit în electronica (şi microelectronica) straturilor subţiri.

Din relaţia 9.2.1 se vede că pentru straturi suficient de subţiri se pot obţine valori mari ale rezistenţei. Pe de altă parte, această grosime nu poate fi făcută oricît de mică, deoarece rezistenţa mecanică şi puterea disipată vor fi foarte mici. În plus, la valori $d < d_{\text{critic}}$, stratul este alcătuit din insulite separate între care conducţia poate avea loc prin efecte speciale (tunelare) etc. Se pot obţine de asemenea valori ridicate ale rezistenţei micşorînd mult lăţimea w a rezistorului, dar şi aici intervin limitări de natură mecanică, tehnologică, termică etc., limita minimă neputînd fi mai mică de 1μ. Toate aceste restricţii, prezente mai ales în cazul straturilor metalice, impun folosirea unor materiale sau aliaje a căror rezistivitate să permită realizarea de rezistoare cu valori corespunzătoare necesităţilor. Principalele materiale folosite în prezent pentru realizarea rezistenţelor peliculare sînt unele metale şi aliaje, precum şi aşa-numitele *cermeturi* (amestecuri dintre un metal şi un dielectric).

Cel mai ades, rezistenţele peliculare se obţin prin evaporare termică în vid şi prin pulverizare catodică. Folosind diferite variante ale pulverizării catodice se

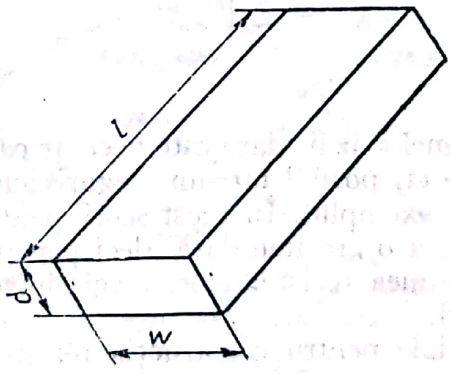


Fig. 9.2

pot obţine rezistenţe bine legate de suport, cu o bună stabilitate mecanică şi termică. Deşi viteza de depunere a straturilor este mai mică decît în cazul evaporării termice în vid, pulverizarea catodică este foarte mult utilizată la obţinerea rezistenţelor din materiale greu fuzibile (wolfram, tantal, molibden), precum şi la obţinerea diferiţilor oxizi, azoturi etc. (pulverizare reactivă) [1 ÷ 6].

Scanned with OKEN Scanner

Dacă raportul $\frac{l}{w}$ se notează cu n, atunci din formulele 9.2.1 și 9.2.2 rezultă

$$R = R_{\square} n, \qquad 9.2.3$$

n fiind numărul pătratelor de latură w care pot fi delimitate pe lungimea l a rezistorului. În multe cazuri, cînd este dificil să se măsoare grosimea d a stratului, se apelează la determinarea parametrului $R_{\square}$.

Unul din parametrii cei mai caracteristici ai unei rezistențe peliculare este *puterea disipată specifică admisibilă*, adică puterea limită la care încă nu se observă schimbări ireversibile ale valorii rezistenței și ale regimului de temperatură; acest parametru se determină din [6 ÷ 8]

$$p = \frac{W}{wl}, \qquad 9.2.4$$

unde W este puterea maximă disipată de rezistor. W depinde de temperatura la care funcționează rezistorul, de suprafața pe care acesta o ocupă pe suport, de termoconductibilitatea suportului și de condițiile de răcire. Această putere maximă pe care o poate suporta rezistorul este limitată de creșterea în limite acceptabile a temperaturii stratului, determinîndu-se experimental pentru fiecare material folosit. Pentru Cr și Te se impune ca $P < 2$ W/cm²; pentru Ni-Cr și alte aliaje $P \approx$ ≈ 1 W/cm², pe cînd pentru unele cermeturi P poate ajunge la 4 W/cm² [8].

Ținînd seama de formulele de mai sus se pot calcula dimensiunile geometrice ale unei rezistențe pentru o valoare R dată [3, 8]

$$w = \frac{lR_{\square}}{R}, \qquad 9.2.5$$

$$l = \sqrt{\frac{wR}{pR_{\square}}}. \qquad 9.2.6$$

Valoarea maximă a lățimii benzii rezistorului se alege în funcție de puterea maximă disipată admisă de strat [8]

$$w \gtrsim \sqrt{\frac{W}{pn}}, \qquad 9.2.7$$

cu $n = \frac{l}{w}$.

În construcția microschemelor peliculare este necesar ca toate rezistoarele folosite în schemă să fie depuse pe cît posibil într-un singur ciclu al procesului tehnologic (prin evaporare termică, de exemplu). În acest scop, pentru a obține valori diferite pentru diferitele rezistoare, la o grosime dată, deci pentru o valoare dată a lui $R_{\square}$ se variază lungimea și grosimea rezistoarelor, alegîndu-se configurațiile corespunzătoare (topologia schemei).

Cele mai utilizate materiale pentru construcția rezistențelor peliculare sînt Cr, To, Mo, Ni-Cr, SiO-Cr, nitrurile de Cr-Ti, precum și unele aliaje speciale (de exemplu, aliajul МЛТ-3М) [3, 6, 8, 17 ÷ 19]. În tabelul 9.1 sînt date cîteva caracteristici ale rezistențelor peliculare obținute din diferite materiale.

Rezistențele peliculare se apreciază după rezistența specifică pe pătrat, $R_{\square}$, după coeficientul termic al rezistenței (CTR), după coeficientul de instabilitate și după puterea disipată nominală p_{dis}. Acești parametri depind de natura materialelor folosite (tabel 9.1), de dimensiunile și configurația pieselor, precum și de procedeul

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 9.1.

Nr. crt.	Materialul stratului	$\rho[\Omega_\square]$	CTR,[°C^{-1}]	P_i[W/cm^2]	$\frac{\Delta R}{R}$ la 250 MHz	Modul de obținere a stratului
1	Cr	100	$9\cdot10^{-3} - 5\cdot10^{-5}$	—	−10%	Evaporare termică
2	NiCr	300	$5\cdot10^{-4} - 5\cdot10^{-5}$	0,5	—	Evaporare termică
3	Ta	500—1 000	$10^{-4} - 10^{-5}$	pînă la 10	—	Evaporare termică
4	Si	pînă la 10^3	$-5\cdot10^{-4}$	—	—	Evaporare termică
5	Aliaje compoziționale	pînă la 10^3	$\pm(20-5)\cdot10^5$	1—2	−12%	Evaporare termică
6	Cr—SiO_2	pînă la 10^4	$\pm5\cdot10^{-5}$	—	—	Evaporare termică

tehnologic. Cum $R_\square$ depinde și de grosimea stratului depus, se impune ca ea să aibă o valoare relativ mare (depinde de valoarea pe care trebuie să o aibă rezistorul) chiar la grosimi mai mari, grosimi necesare pentru asigurarea unei bune disipări termice. În acest scop cel mai indicat este să se folosească amestecuri de tip cermet, [9 ÷ 14]. Evident amestecurile (cermeturile) sînt reparatizate pe diferite domenii de valori ale rezistențelor și variază de la caz la caz în funcție de destinația schemei și de tehnologia adoptată. De obicei straturile obținute din cerneturi au o structură amorfă, conducția asigurîndu-se prin efect de tunelare, prin salturi pe stări localizate etc. (v. și cap. 6) [15, 16]. Pentru obținerea acestor cermeturi, precum și a unor oxizi, nitruri și a aliajelor speciale se folosesc cu predilecție variantele pulverizării catodice (pentru păstrarea compoziției inițiale a sursei) și în special pulverizarea în plasmă de înaltă frecvență și cu suport polarizat [12, 14].

Pentru rezistențele peliculare obținute din diferite materiale simple, aliaje sau cermeturi, se poate studia comportarea diferiților parametri în funcție de temperatură, frecvență etc. Acești parametri depind în special (pe lîngă natura materi-

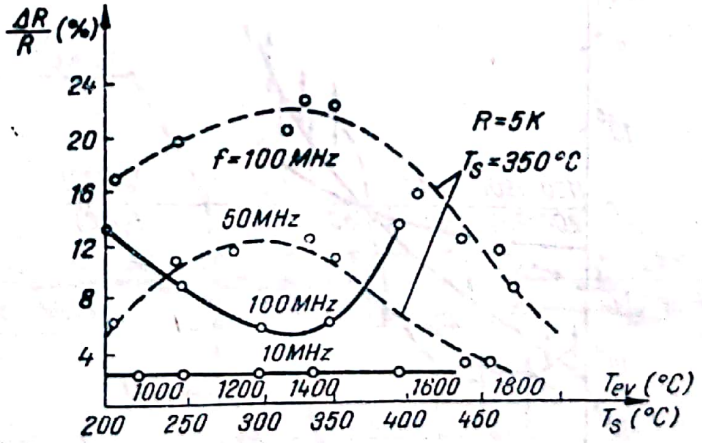


Fig. 9.3

alului) de condițiile de obținere și mai ales de temperatura suportului și de cea de evaporare (în cazul evaporării termice în vid) (fig. 9.3) [9]. Coeficientul termic al rezistenței, definit prin

$$\alpha = \frac{1}{R_0}\frac{dR}{dT}, \qquad 9.2.8$$

Scanned with OKEN Scanner

depinde mult de natura materialului și, de asemenea, de condițiile de obținere. În figura 9.4 este redată, după [9], dependența de T_s și $T_{evap.}$ a coeficientului termic al rezistențelor obținute din cermeturi. Se observă că la $T_s = 340°C$ se obține un CTR minim; din figura 9.3 se vede că în vecinătatea aceleiași temperaturi există un minim al variației $\frac{\Delta R}{R}$ a rezistenței (la $f = 100$ MHz) în funcție de T_s, fapt care recomandă folosirea unor temperaturi ridicate pentru suport (mai mari de 300°C). După cum s-a observat în practică, adesea CTR este negativ, în special pentru Fe [4, 20]. O valoare negativă ridicată a CTR se obține în cazul straturilor de Ta protejate contra oxidării ulterioare cu ajutorul unui strat de oxid obținut prin anodizare, sau prin oxidare la temperaturi înalte [21]; acest efect poate apărea în urma oxidării granițelor dintre cristalitele din strat [22]. O valoare foarte mică a CTR ($< 5 \cdot 10^{-5}$) între $4 \div 700°K$ a fost obținută pentru straturile (amorfe) de W, Mo și Re obținute prin pulverizare în fascicul ionic și având rezistivități de ordinul a 10^{-4} $\Omega \cdot cm$. [23].

Prin procedee de evaporare termică în vid autorii [24] au obținut rezistențe de Ni-Cr de diferite grosimi și configurații, cu valori între 10Ω și $10^5\Omega$. În figurile 9.5 și 9.6 sînt redate principalele rezultate ale măsurătorilor făcute asupra acestor rezistențe peliculare. Din figura 9.5 se observă că aceste rezistențe au un CTR foarte mic, care devine negativ numai pentru valori foarte mari ale rezistențelor ($> 2\ M\Omega$); asemenea rezistențe se obțin din pelicule foarte subțiri ($d < 0{,}3\mu$)[24]. Pentru stabilizarea valorilor rezistențelor obținute au fost efectuate experiențe de îmbătrînire termică în atmosferă deschisă sau în vid (fig. 9.6) [24]. După cum au arătat măsurările efectuate asupra acestor rezistențe, puterea disipată pe ele este destul de mare ($50 \div 100$ mV), putere comparabilă cu cea disipată în rezistențele chimice (miniatură și subminiatură) [6, 24].

Deși Si și Ge nu sînt folosite ca materiale pentru rezistențe peliculare, neputînd fi dopate satisfăcător prin evaporare în vid, combinațiile Si cu diferitele metale,

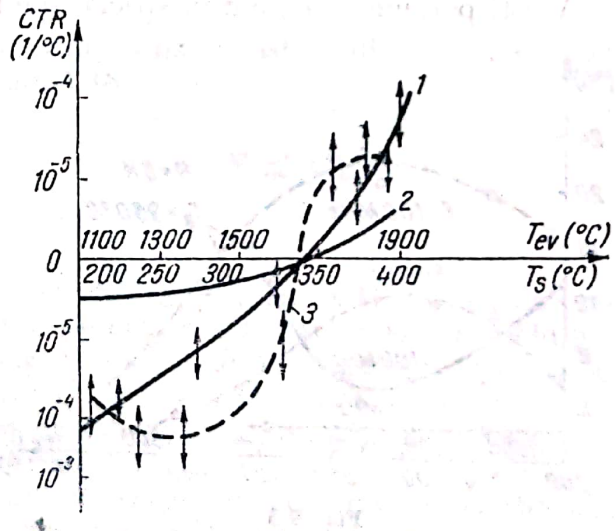


Fig. 9.4

precum și diferitele siliciuri sînt folosite cu succes în construcția rezistoarelor. Unele rezultate relativ recente privind rezistoarele de Si-Cr, $MoSi_2$, $CrSi_2$ sînt discutate de Waits [25]. Astfel, în respectiva lucrare [25], este descrisă tehnologia straturilor rezistive cu $R_\square$ cuprins între $200\Omega/\square$ și $20\ k\Omega/\square$ destinate schemelor integrate hibride (v, mai departe) și sînt analizate rezultatele măsurătorilor de parametri

Scanned with OKEN Scanner

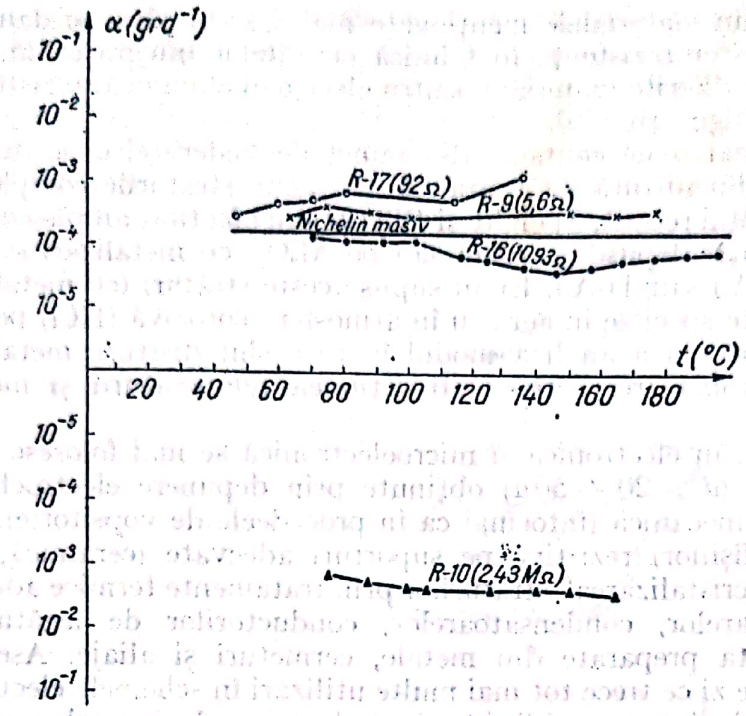


Fig. 9.5

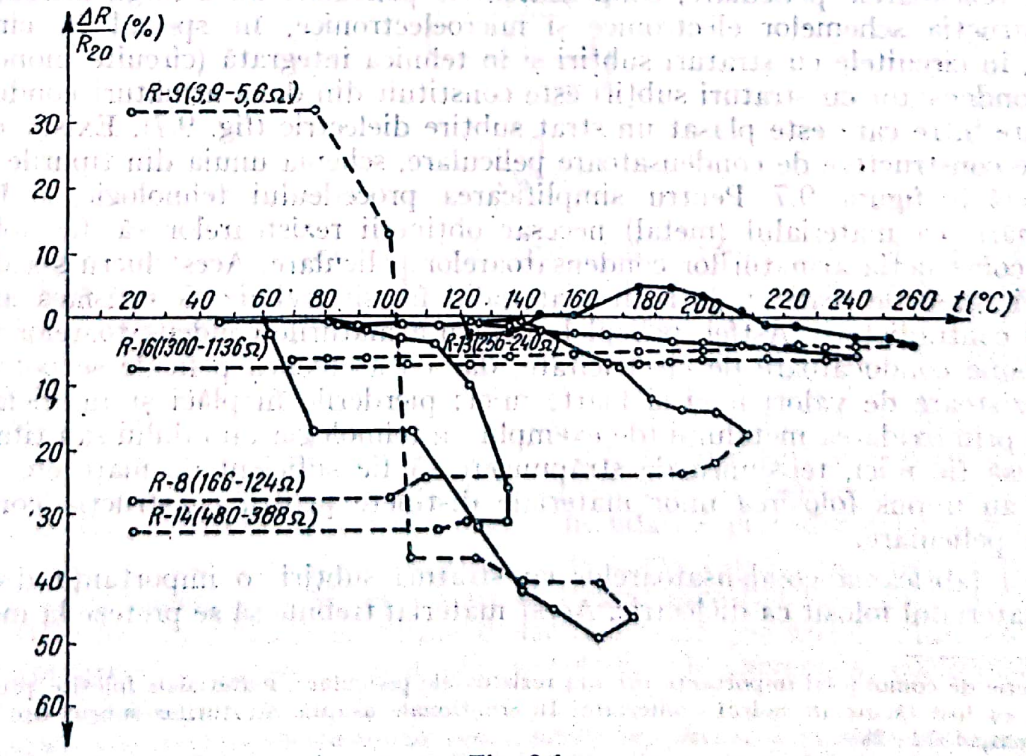


Fig. 9.6

Scanned with OKEN Scanner

ai rezistoarelor obținute din materialele menționate mai sus; în plus, se dau unele exemple de folosire a acestor rezistențe în tehnica circuitelor integrate [25].

Fisher și Hall au studiat diferite materiale pentru electrozii chimici ai rezistoarelor peliculare de diferite configurații [26].

S-a constatat că cele mai bune contacte din punct de vedere electric, mecanic și chimic, la rezistoarele din nitrură de tantal (Ta_2N), sînt straturile complexe de Ti-Pb-Au și NiCr-Pb-Au. Mai recent, Speight și Bill [27] au efectuat ample cercetări asupra rezistoarelor de Ta_2N depuse pe sticlă sau pe Al_2O_3, cu metalizări sau contacte de Ti-Pb-Au, Ti-Pt-Au sau Ti-Au. Ei au supus aceste straturi (cu metalizările respective) unor tratamente speciale în aer sau în atmosferă corozivă (HCl) pentru a îmbătrîni rezistoarele și pentru a analiza modul în care sînt distruse metalizările protectoare, precum și probele respective sub acțiunea temperaturii și mediului corodant [1].

Pe lîngă straturi subțiri, în electronică și microelectronică se mai folosesc și așa-numitele *straturi „groase"* ($d > 20 \div 50\,\mu$) obținute prin depunere electrochimică, pensulare sau pulverizare mecanică (întocmai ca în procedeele de vopsitorie). După „depunerea" straturilor (fișiilor) rezistive pe suporturi adecvate (ceramică, mică, sticlă) se procedează la „recristalizarea" straturilor prin tratamente termice adecvate. Pentru obținerea rezistoarelor, condensatoarelor, conductorilor de legătură, se folosesc *paste rezistive* gata preparate din metale, cermeturi și aliaje. Asemenea straturi „groase" capătă pe zi ce trece tot mai multe utilizări în schemele electronice, în automatică, la circuitele integrate hibride, în industria televizoarelor și automobilistică, în industria de apărare, și cercetarea spațiului cosmic, la fabricarea bateriilor solare, la detectoarele de radiații etc. [2]

9.2.2. *Condensatoare peliculare. Rețele RC*

Ca și rezistoarele peliculare, condensatoarele peliculare au o largă întrebuințare în construcția schemelor electronice și microelectronice, în special în circuitele hibride, în circuitele cu straturi subțiri și în tehnica integrată (circuite monolitice).

Un condensator cu straturi subțiri este constituit din două armături conductoare peliculare între care este plasat un strat subțire dielectric (fig. 9.7). Există diferite variante constructive de condensatoare peliculare, schema unuia din tipurile uzuale fiind dată în figura 9.7. Pentru simplificarea procedeului tehnologic, la început s-a urmărit ca materialul (metal) necesar obținerii rezistoarelor să fie folosit și pentru construcția armăturilor condensatoarelor peliculare. Acest lucru s-a dovedit destul de greu de realizat, întrucît materialul folosit trebuia să satisfacă anumite condiții contradictorii. Astfel, peliculele pentru armăturile condensatoarelor trebuie să fie bune conducătoare de electricitate, dar cu asemenea pelicule se pot realiza doar rezistoare de valori mici și foarte mici; pierderile în plăci și în dielectricul obținut prin oxidarea metalului (de exemplu, în tehnologia tantalului sau titanului), trebuie să fie mici, tensiunea de străpungere să fie suficient de mare etc. Aceste cerințe au impus folosirea unor materiale distincte pentru construcția condensatoarelor peliculare.

Pentru fabricarea condensatoarelor cu straturi subțiri, o importanță deosebită o are materialul folosit ca dielectric. Acest material trebuie să se preteze la metodele

---

[1] O serie de comunicări importante privind rezistoarele peliculare, materialele folosite, proprietăți, aplicații, au fost făcute în cadrul Conferinței Internaționale asupra Straturilor subțiri din Veneția, 15—19 mai, 1972 [28].

[2] Unele probleme de tehnologie și aplicațiile straturilor „groase" sînt analizate în lucrările [29, 30].

Scanned with OKEN Scanner

de obținere a peliculelor, să fie stabil la diferiți agenți, să adere bine la suport, să nu prezinte porozități, să nu se fisureze în procesul unor încercări mecanice și termice, să aibă o permetivitate dielectrică mare și o tensiune mare de străpungere, să aibă o tangentă de pierderi (tgδ) cît mai mică etc. Aceste multiple condiții pe care trebuie să le îndeplinească materialele dielectrice fac ca numărul substanțelor optime pentru obținerea condensatoarelor peliculare să fie relativ redus (tabelul 9.2) [3].

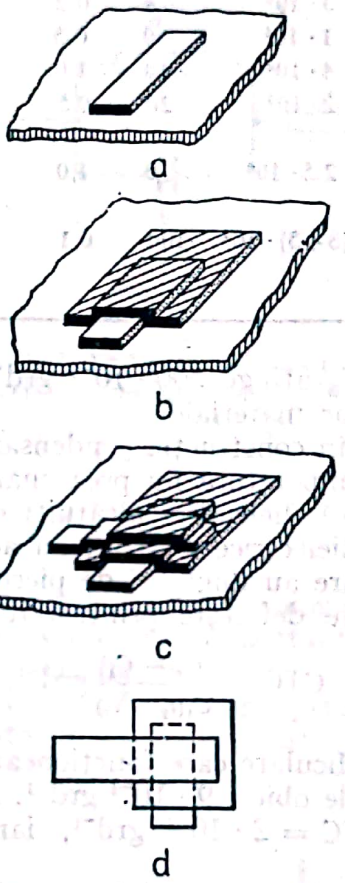


Fig. 9.7

În tabelul 9.2 sînt redate după [9], principalele materiale dielectrice folosite în construcția condensatoarelor peliculare, precum și caracteristicile dispozitivelor obținute. După cum se vede, materialele cele mai folosite sînt: SiO, ZnS, CaF_2, MgF_2, TiO_2 etc. Unul din materialele dielectrice cele mai indicate este SiO_2, cu rezistivitate și *capacitate specifică* mari și cu o valoare mică a unghiului de pierderi; Condensatoarele cu SiO_2 sau TiO_2 au o capacitate specifică de $1\,\mu F/cm^2$, factor de disipație de ordinul a 0,004, performanțe bune la temperaturi mari și curenți de scurgere reduși [6, 9]. SiO_2 (și TiO_2) se evaporă însă la temperaturi ridicate și, de aceea, pentru obținerea straturilor sînt recomandabile procedee tehnologice speciale.

Din tabel se mai constată că și sulfura de stibiu (Sb_2S_3) prezintă mari avantaje electrice și tehnologice; o tensiune mare de străpungere ($2 \cdot 10^6$ V/cm), o rezistivitate mare (10^{13} Ω·cm) și o permitivitate dielectrică bună (~ 20); în plus, temperatura de evaporare nu este prea mare ($T_{ev} = 550°C$). De asemenea, coeficientul termic

[3] Ca pelicule dielectrice în construcția condensatoarelor, precum și în schemele microelectronice, se pot folosi și materiale organice, polimere etc. [40, 41].

Tabelul 9.2.

Material	$\rho[\Omega \cdot cm]$	C specif. [pF/cm²]		tg δ%	E direct [MV/cm]	CTC · 10 [1/°C]	Modul de obținere
SiO	$10^{12} - 10^{13}$	10^4	5—6	0,2—2	1—2	100	Evaporare la 1 300°C
SiO_2	$10^3 - 10^{15}$	$3 \cdot 10^4$	4	0,2	5—10	100	$T_{ev} = 1\,700°C$
ZnS	$10^{10} - 10^{12}$	$1 \cdot 10^4$	9	0,5	0,8	400	$T_{ev} = 1\,220°C$
MgF_2	$10^9 - 10^{11}$	$4 \cdot 10^4$	10	1,0	2—3	—	$T_{ev} = 1\,400°C$
Sb_2S_3	$10^{12} - 10^{13}$	$2 \cdot 10^4$	20	0,5	pînă la 2	500	$T_{ev} = 550°C$ $T_s = 20°C$
TiO_2	—	$2{,}5 \cdot 10^4$	30	1,0	1,0	—	Hidroliză la $T_s = 260°C$
TiO_2	—	$(3 \div 5) \cdot 10^4$	100	0,1	1,0	—	Piroliză la $T_s = 900°C$

al capacității (CTC) al Sb_2S_3 atinge $500 \cdot 10^{-6}$ grd^{-1}, valoare nu prea mare, dar mai mare decît în cazul altor materiale.

SiO se folosește și el mult în construcția condensatoarelor peliculare, avînd bune caracteristici electrice și o temperatură nu prea mare de evaporare $T_{ev} = 1300°C$. În ultima vreme se utilizează dielectrici alcătuiți din straturi suprapuse de SiO și Sb_2S_3[8]. Alte materiale dielectrice utilizate în acest scop sînt Al_2O_3, Sb_2O_3 și sticla oxidică TeO_2—SbO_2, care au unghiuri de pierderi reduse și CTC mici [4]. Ca și în cazul rezistoarelor CTC se definește printr-o relație analoagă (v. 9.2.8)

$$CTC = \frac{C_2 - C_1}{C_1(t_2 - t_1)} \text{ grd}^{-1}. \qquad 9.2.9$$

Pentru condensatoarele peliculare care funcționează la temperaturi între —60°C și 125°C, CTC nu depășește de obicei $9 \cdot 10^{-4}$ grd^{-1}. Astfel, pentru Sb_2O_3, în intervalul $-100 \div +100°C$, CTC $= 2 \cdot 10^{-4}$ grd^{-1}, iar pentru straturile de Y_2O_3, CTC $= 3 \cdot 10^{-4}$ grd^{-1}.

Unul din materialele de mare perspectivă este titanatul de bismut ($Bi_4Ti_3O_{12}$) studiat de autorii [31]. La o capacitate specifică de $\sim 0{,}2$ μF/cm² condensatoarele cu $Bi_4Ti_3O_{12}$ au pierderi mai mici decît cele din alte materiale.

Capacitatea specifică C_s este capacitatea unui condensator plan cu aria plăcilor egală cu unitatea. Din formula capacităților condensatorului plan

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{d}, \qquad 9.2.10$$

rezultă pentru C_s expresia

$$C_s = \frac{C}{S} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d}, \qquad 9.2.11$$

adică C_s depinde de permetivitatea dielectrică ε a mediului și de grosimea dielectricului. Folosindu-se pelicule feroelectrice (titanat de bariu, titanat de bariu-stronțiu etc.) cu permitivități dielectrice ridicate s-au obținut condensatoare peli-

[4] O trecere în revistă asupra diferitelor materiale (dielectrice) folosite în construcția condensatorilor peliculari este făcută în lucrarea [8] precum și în [31, 39].

Scanned with OKEN Scanner

culare cu capacitate specifică ridicată. Însă materialele feroelectrice prezintă factori de pierderi ceva mai mari. Dacă R_x sînt pierderile în dielectric, schema echivalentă a unui dielectric real este reprezentată în figura 9.8, a, iar unghiul de pierderi va fi [32, 35]

$$\operatorname{tg}\delta' = \frac{1}{R_p C\omega}. \qquad 9.2.12$$

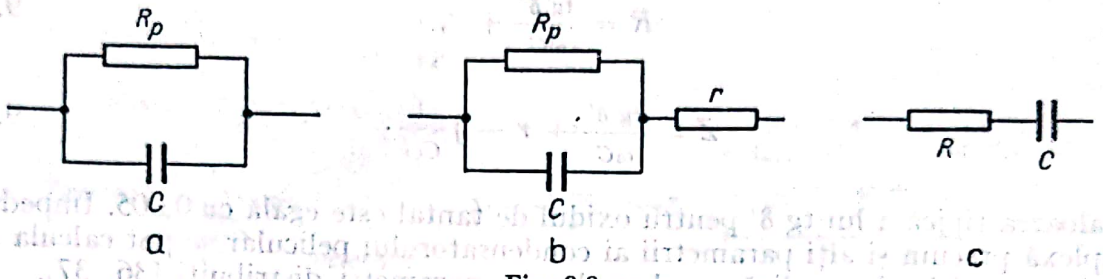


Fig. 9.8

La un condensator plan însă o mare influență asupra pierderilor o are rezistența celor două armături și electrozii de ieșire. Luînd în considerare prezența armăturilor și a electrozilor de ieșire, schema echivalentă a condensatorului pelicular se prezintă ca în figura 9.8, b; în acest caz tg δ va fi [32, 35]

$$\operatorname{tg}\delta = \operatorname{tg}\delta' + rC\omega\frac{1}{R_p C\omega} + rC\omega, \qquad 9.2.13$$

r fiind rezistența ohmică a armăturilor și electrozilor de ieșire. La frecvențe foarte mari termenul $rC\omega$ are ponderea cea mai importantă la pierderile în dielectric, deci tg δ crește mult cu frecvența (fig. 9.9).

Din 9.2.12 și 9.2.13 se observă că tg δ' nu crește prea mult cu frecvența și, dimpotrivă, pierderile sînt importante la frecvențe joase (ω mic). Considerînd schema

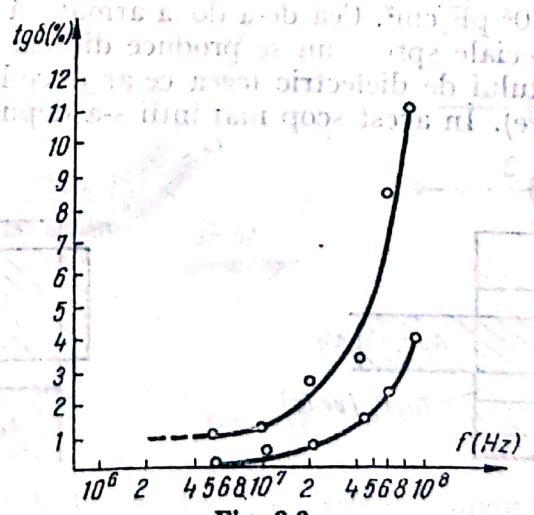


Fig. 9.9

echivalentă serie a condensatorului în care rezistența armăturilor, electrozilor și dielectricului sînt înglobate într-o rezistență serie R (fig. 9.8, c), se poate scrie expresia impedanței condensatorului pelicular [32, 33]

$$Z = R - \mathrm{j}\frac{1}{\omega C}, \qquad 9.2.14$$

C fiind capacitatea echivalentă (serie) a condensatorului. Coeficientul de pierderi se poate scrie sub forma (circuit serie)

$$\operatorname{tg} \delta = \omega RC. \qquad 9.2.15$$

Din echivalența 9.2.15 cu 9.2.13 rezultă:

$$R = \frac{\operatorname{tg} \delta'}{\omega C} + r, \qquad 9.2.16$$

$$Z = \frac{\operatorname{tg} \delta'}{\omega C} + r - \mathrm{j}\frac{1}{C\omega}. \qquad 9.2.17$$

Valoarea tipică a lui tg δ' pentru oxidul de tantal este egală cu 0,005. Impedanța complexă precum și alți parametrii ai condensatorului pelicular se pot calcula apelînd la metodele de analiză a schemelor cu parametri distribuiți [36, 37].

Pentru a asigura o valoare minimă a rezistenței serie r a armăturilor și electrozilor condensatoarelor peliculare se folosește construcția din figura 9.10, a. De obicei la condensatoarele peliculare cu Ta_2O_5, obținute prin oxidarea anodică a Ta, dielectricul este polarizat. În anumite scheme este necesar să se folosească condensatoare nepolarizate; acestea se obțin prin înserierea a două condensatoare, așa cum se vede în construcția „nepolarizată" din figura 9.10, b. Unul din condensatoare va fi direct polarizat și limitează curentul (continuu) de scurgere al condensatorului polarizat invers, evitînd astfel străpungerea dielectricului.

O mare importanță o prezintă metalul armăturilor condensatoarelor peliculare și în ceea ce privește reactivitatea lui cu materialul dielectric, difuzia prin acest material etc. Astfel în lucrarea [38] sînt analizate condensatoarele peliculare obținute din SiO, SiO_2 și TiO_2, cu armături de Al. Cele mai bune rezultate au fost obținute prin folosirea TiO_2 ca dielectric, realizîndu-se condensatoare cu o capacitate specifică de $2{,}5 \cdot 10^5$ pF/cm^2. Cea de-a doua armătură metalică (de Al) a fost depusă cu precauții speciale spre a nu se produce difuzia ionilor metalici prin rețeaua cristalină a stratului de dielectric (ceea ce ar duce la scăderea apreciabilă a tensiunii de străpungere). În acest scop mai întîi s-a depus un strat foarte subțire

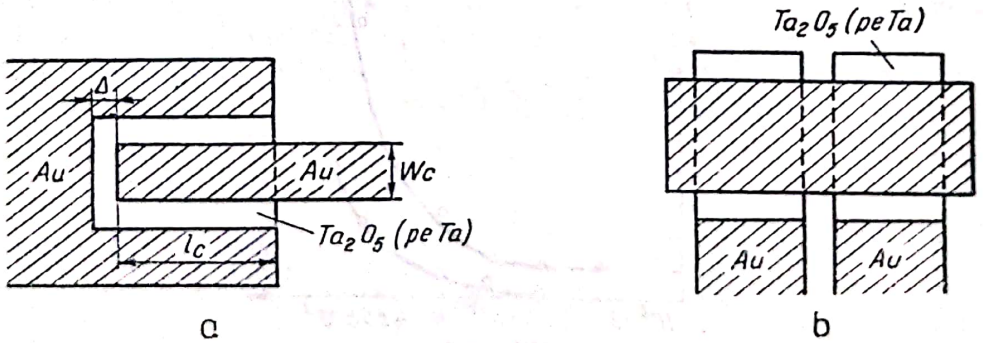


Fig. 9.10

de Ni care oprea complet difuzia ionilor de Al din armătura superioară depusă ulterior peste stratul de Ni [38].

Succesele obținute în producția de condensatoare și rezistențe sub formă de straturi subțiri au permis realizarea de *rețele RC*, de circuite peliculare pasive, precum și de circuite hibride (v. mai departe). Spre deosebire de circuitele *RC*

Scanned with OKEN Scanner

cu piese electronice discrete, circuitele RC peliculare sînt circuite cu parametri distribuiți, deci caracteristicile lor tranzitorii vor fi diferite de cele ale circuitelor RC cu parametri concentrați.

Schema constructivă a unei rețele (circuit) RC este redată în figura 9.11, a; în figura 9.11, b este indicată notarea simbolică, iar în figura 9.11, c este reprezentată schema echivalentă. În unele cazuri peste stratul rezistiv se depune mai

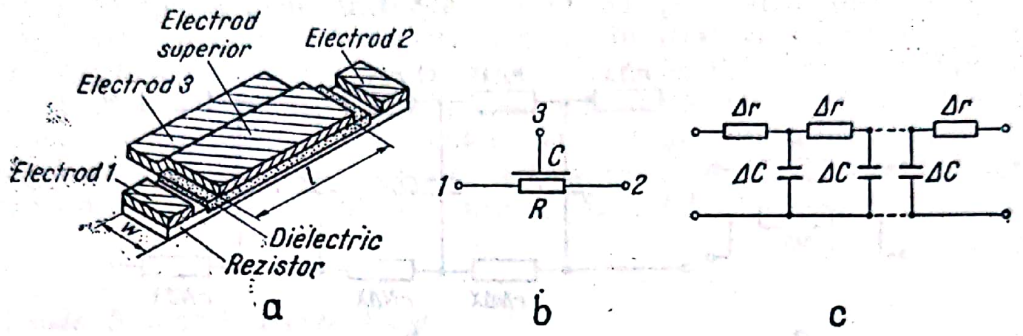


Fig. 9.11

întîi un strat conductor care constituie prima armătură a condensatorului. Evident, se poate folosi ca primă armătură (cea inferioară) și stratul rezistiv, dar, în acest caz, după cum s-a arătat mai înainte, pierderile în sistem vor fi mai mari.

Un circuit RC poate fi realizat și sub o formă mai complexă, așa cum se vede în figura 9.12, cu o a doua peliculă rezistivă. În cazul general, circuitul RC este un dispozitiv n-polar în care numărul n de ieșiri este determinat de numărul $\varkappa$

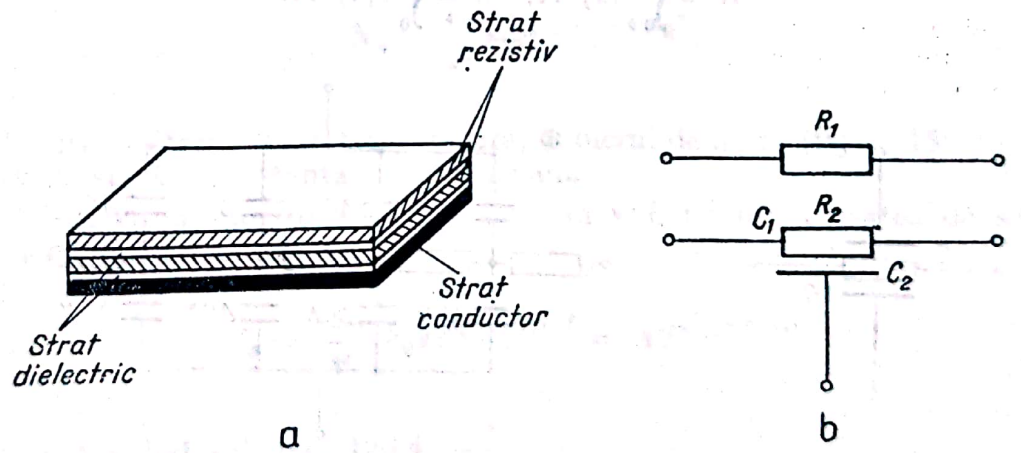


Fig. 9.12

de straturi și de raportul dintre straturile rezistive și conductoare. În cazul acestui dispozitiv n-polar este satisfăcută totdeauna relația [42].

$$\varkappa - 1 \leqslant n \leqslant n + 1. \qquad 9.2.18$$

Actualmente cele mai studiate și folosite sînt structurile RC cu trei straturi, notate $R - C - NR$, și cu patru straturi, notate $C - R - NC$, a căror reprezen-

Scanned with OKEN Scanner

tare schematică și scheme echivalente sînt redate în figurile 9.13 și 9.14. Circuitele cu parametri distribuiți pot fi asimilate cu niște linii de lungime l, rezistență totală R și capacitate C. Rezistența specifică r și capacitatea specifică C pe unitatea de lungime a liniei se definesc prin relațiile [42]

$$r = \frac{R}{l}, \quad c = \frac{C}{l}. \tag{9.2.19}$$

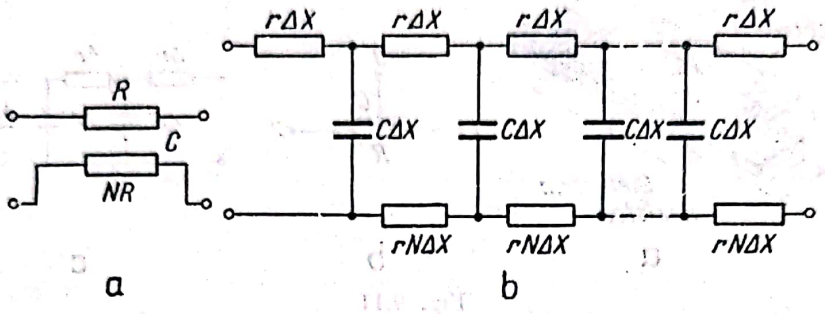


Fig. 9.13

Întrucît atît r cît și C depind de ordonata x, ele pot fi considerate ca rezistență diferențială și respectiv capacitatea diferențială (pentru o linie neuniformă). În cazul unei linii neuniforme, întreaga rezistență R și capacitatea totală C a liniei sînt date de relațiile

$$R = \int_0^l r(x)\,\mathrm{d}x, \quad C = \int_0^l c(x)\,\mathrm{d}x. \tag{9.2.20}$$

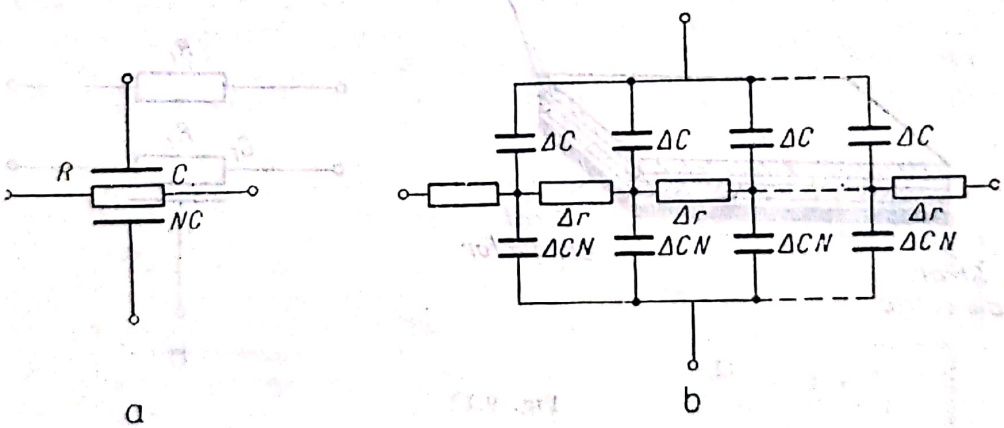


Fig. 9.14

Ecuațiile diferențiale ale circuitelor RC cu parametri distribuiți permit calcularea curenților prin circuit și a tensiunilor la ieșirea dispozitivului n-polar considerat, pentru diferite cazuri practice de dependențe $r = r(x)$, $c = c(x)$ [5].

[5] Analiza acestor ecuații, a caracteristicilor tranzitorii ale circuitelor RC peliculare și a amplificatelor selective de tip RC este făcută în diferite lucrări de specialitate [42 ÷ 56].

9.3. Diode peliculare

Dispozitivele active, realizate în întregime numai pe bază de straturi subțiri, au căpătat o largă răspîndire în ultimii 10 ÷ 12 ani. Există un număr mare de lucrări și patente privind diferitele tipuri de elemente active cu straturi subțiri.

Funcționarea diodelor peliculare, cît și a altor elemente active (tranzistori, fotodiode, diode tunel etc.) este legată de fenomenele fizice și efectele care determină transportul sarcinilor prin straturile subțiri sau prin structurile peliculare. Din categoria acestor fenomene fac parte: curenți în straturi dielectrice sau semiconductoare limitați de sarcina spațială, emisie Schottky, tranziții tunel, curenți determinați de efecte cuantice de dimensiune în straturile semiconductoare, curenți determinați de transportul electronilor fierbinți în structurile peliculare etc. O privire generală asupra dispozitivelor active realizate în diferite laboratoare de cercetare este dată în lucrările de sinteză [57 ÷ 62].

9.3.1. *Diode Schottky. Diode tunel*

Efectul Schottky constă în emisia termoelectronică, peste bariera de potențial, la contactul metal-semiconductor (dielectric). Această emisie este cu atît mai intensă cu cît temperatura este mai ridicată și cu cît grosimea stratului semiconductor (dielectric) este mai mică. Înălțimea barierii de potențial poate fi modificată sub acțiunea unui cîmp electric exterior; ca atare, acesta va influența curentul emis.

Numărul de electroni care la o anumită temperatură, în urma fluctuațiilor statistice, ies din metal (semiconductor) în vid este determinat de cunoscuta formulă a lui Richardson [63],

$$N_n = \frac{4\pi}{h^3} m k_B^2 T^2 \, e^{-\Phi/k_B T}, \qquad 9.3.1$$

m fiind masa electronului, T temperatura, Φ lucrul de ieșire (fig. 9, 15), h constanta lui Planck, iar k_B constanta lui Boltzmann.

Densitatea curentului de electroni care, în vid, ies din unitatea de suprafață, în unitatea de timp, va fi

$$I_0 = \frac{4\pi m}{h^3} k_B^2 e T^2 \, e^{-\Phi/k_B T} = A T^2 \, e^{-\Phi/k_B T}, \qquad 9.3.2$$

constanta A avînd valoarea $120{,}4 \frac{A}{cm^2 \cdot grd^2}$.

În cazul a două metale M_1 și M_2, cu lucruri de ieșire diferite $\Phi_1 < \Phi_2$, la aducerea lor în contact rezultă un curent I_1 (care iese din M_1) mai mare decît I_2 (care iese din M_2) datorită faptului că mai mulți electroni vor ieși din primul metal decît din cel de-al doilea. Problema este identică, dacă în loc de M_2 se ia un semiconductor cu $\Phi_s > \Phi_{metal}$ [6]. Forma barierii de potențial la contactul metal-semiconductor este reprezentată în figura 9.16, a. Dacă din exterior se aplică o tensiune (cu plus pe metal), sistemul metal-semiconductor reprezintă o *diodă Schottky* polarizată direct. În acest caz înălțimea barierei de potențial din regiunea de contact scade cu valoarea eV, V fiind tensiunea aplicată din exterior (fig. 9.16, b)

Scanned with OKEN Scanner

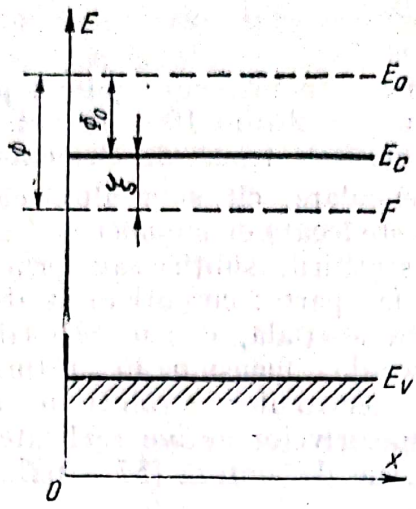


Fig. 9.15

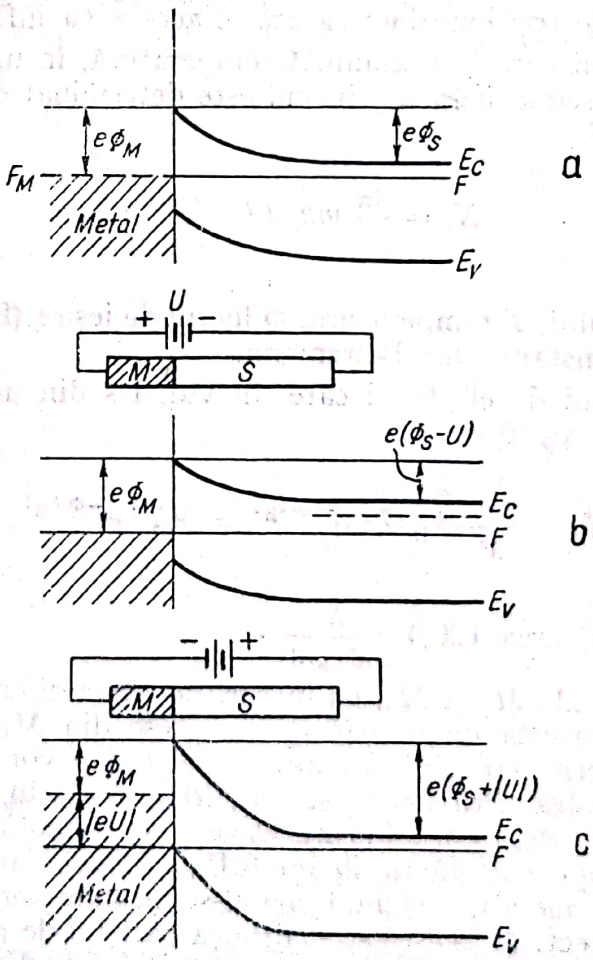


Fig. 9.16

și, ca atare, dinspre metal spre dielectric (semiconductor) va curge curentul [6, 60, 61, 64, 65]

$$I = I_0 e^{eV/k_B T} - I_0 = I_0(e^{eV/k_B T} - 1) \qquad 9.3.3$$

În formula 9.3.3 mărimea I_0, dată de relația 9.3.2, reprezintă densitatea curentului prin joncțiunea metal-semiconductor în absența cîmpului extern, adică la echilibru termodinamic, cînd nivelele Fermi din metal și respectiv din semiconductor (dielectric) se află la aceeași înălțime [6]. În acest caz I_0 se mai numește și curent de echilibru sau curent invers. La polarizarea inversă a diodei Schottky (cu minus pe metal) înălțimea barierei de potențial crește cu valoarea eV (fig. 9.16, c), iar curentul prin diodă se reduce numai la valoarea I_0 a curentului invers. Deci dioda Schottky funcționează ca o diodă redresoare, a cărei caracteristică $I - V$ este redată în figura 9.17. Diodelor Schottky nu le sînt caracteristice *capacitatea de difuzie* ci numai *capacitatea de barieră*, deci pot funcționa la frecvențe ridicate sau la viteze mari de comutare [64, 66 ÷ 68].

Sistemul pelicular metal-semiconductor (dielectric)-metal are o barieră de potențial de forma celei din figura 9.18,a și funcționează ca o diodă Schottky în cazul în care $\Phi_{M_1} < \Phi_s$. Ca și în cazul analizat mai sus, curentul de emisie din M_1 va fi [6, 69]

$$I = AT^2 \exp(-\Phi/k_B T) \cdot \exp\left(1/k_B T \sqrt{\frac{e^3 E}{\varepsilon}}\right), \qquad 9.3.4$$

unde ε este permitivitatea dielectricului, E cîmpul în dielectric la contactul cu metalul, iar $A = \frac{4\pi m}{h^3} e k_B^2$. Din formula 9.3.4 se vede că emisia Schottky depinde foarte mult de temperatură

$$I \sim T^2 e^{-C/T}. \qquad 9.3.5$$

În cazul unui strat dielectric de grosime d, cîmpul E din relația 9.3.4 este

$$E = \frac{V}{d}, \qquad 9.3.6$$

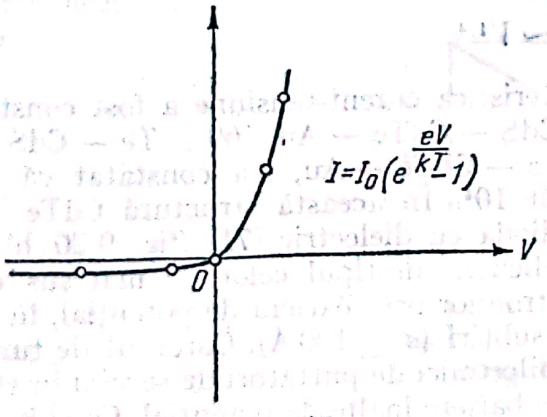


Fig. 9.17

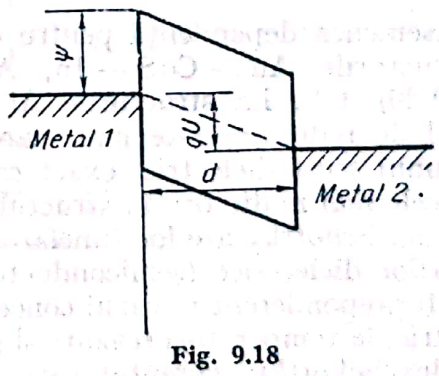


Fig. 9.18

V fiind tensiunea aplicată din exterior. Din relația 9.3.4 rezultă atunci o caracteristică curent-tensiune de forma

$$\ln I = C_0 \sqrt{V} \qquad 9.3.7$$

Scanned with OKEN Scanner

adică o dreaptă (fig. 9.19). În figura 9.19 este redată dependența $\ln I = f(\sqrt{V})$ stabilită experimental pentru dioda peliculară cu dielectric de alumină (Pb — Al_2O_3 — Pb), la două temperaturi: 293°K (curba 1) și 241°K (curba 2).

În cazul unui strat semiconductor plasat între straturile metalice M_1 și M_2, trebuie să se țină seama de apariția sarcinii spațiale în semiconductor. În figura 9.18, b se reprezintă bariera de potențial în cazul M_1 — semiconductor — M_2,

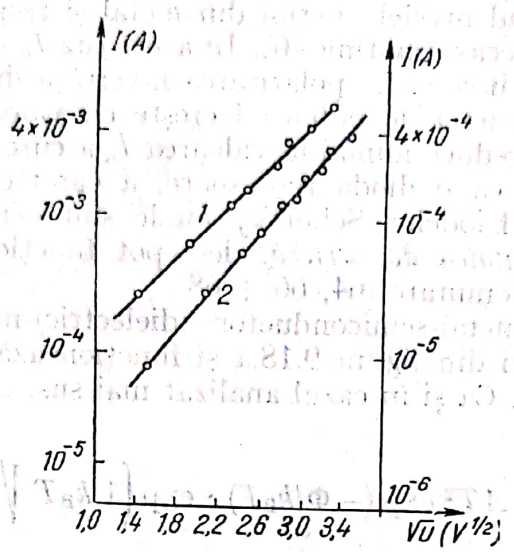


Fig. 9.19

luîndu-se în considerare și potențialul forțelor imagine. În acest caz cîmpul electric la contactul metal-semiconductor este de forma [60, 61, 70]

$$E \sim (V + V_d)^{1/2}, \qquad 9.3.8$$

V_d fiind potențialul de difuzie. Înlocuind în relația 9.3.4, rezultă o dependență de forma

$$\ln I \sim (V + V_d)^{1/4}. \qquad 9.3.9$$

Pentru cîmpuri externe puternice, $V_d \ll V$ și 9.3.9 devine

$$\ln I \sim V^{1/4}. \qquad 9.3.10$$

O asemenea dependență pentru caracteristica curent-tensiune a fost constatată la structurile Au — CdS — In, Al — CdS — CdTe — Au [69], Te — CdS — In (fig. 9.20) [60]. La structurile Al — CdS — CdTe — Au, s-a constatat că coeficientul de redresare este mai mare decît 10^4. În această structură CdTe joacă rolul unui strat dielectric, exact ca la dioda cu dielectric [71] (fig. 9.20, b).

De cele mai multe ori, în structurile peliculare de tipul celor de mai sus, odată cu emisia Schottky are loc tunelarea electronilor prin bariera de potențial, în cazul straturilor dielectrice (semiconductoare) subțiri ($d \lesssim 100$ Å). Curentul de tunelare poate fi preponderent în cazul concentrațiilor mici de purtători de sarcini în stratul dielectric, la temperaturi scăzute și pentru bariere înalte de potențial. Ca și în cazul efectului Schottky, curentul tunel este egal cu diferența dintre cei doi curenți de sensuri opuse, care curg după direcția ox perpendicular pe planul stratului dielectric [6, 61, 69]

$$I = \frac{2e}{h^3} \int_0^\infty [n_1(E) - n_2(E)]\, dE \int D(E, p_y, p_z)\, dp_y\, dp_z. \qquad 9.3.11$$

În această formulă $n(E)$ este numărul de electroni (funcțiile de distribuție) cu energii cuprinse între E și $E + dE$, la primul (n_1) și respectiv cel de-al doilea (n_2) contact; $D(E, p_y, p_z)$ este probabilitatea de tunelare a electronului prin bariera de potențial sau *„transparența" barierei* pentru electronul de energie E, iar p_y și p_z sînt componentele impulsului electronului în planul paralel cu suprafața stratului.

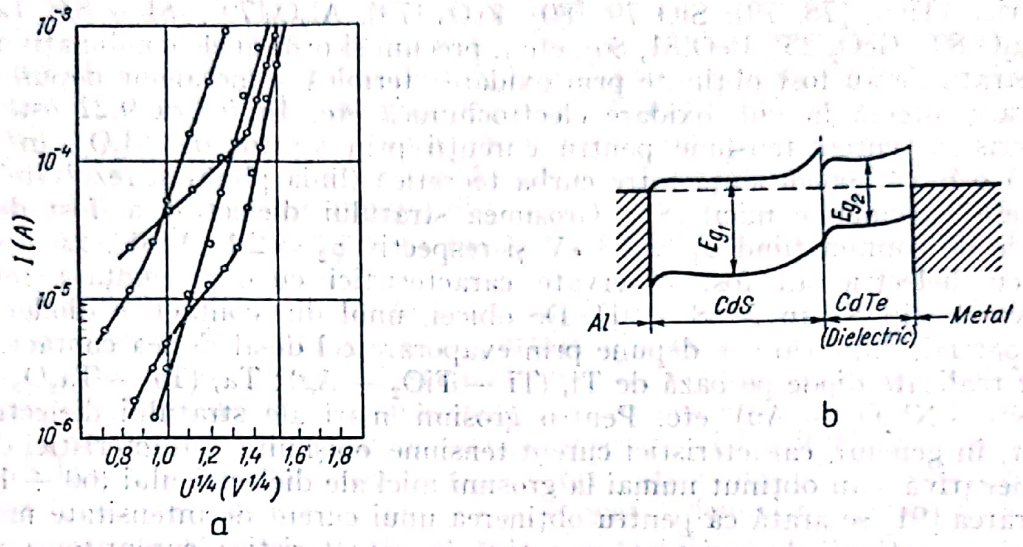


Fig. 9.20

Pentru o barieră dreptunghiulară, înclinată în prezența cîmpului $E = \frac{V}{d}$ ca în figura 9.21, dacă se admite o lege de dispersie pătratică pentru electroni, atunci, în aproximația semiclasică, transparența barierei este [69]

$$D(E_x) = D_0 \exp\left\{-\frac{4\pi}{h}\int_0^d 2m[U_p(x) - E_x]\,dx\right\}, \qquad 9.3.12$$

unde $U_p(x)$ este energia potențială a electronului, $E_x = \frac{p_x^2}{2m^*}$, iar m^* masa efectivă a electronului.

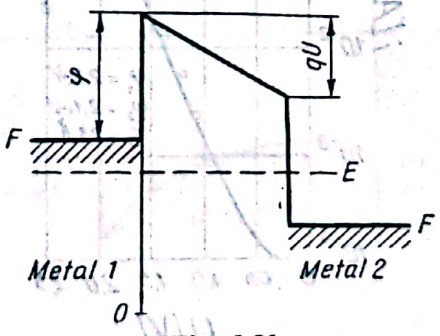


Fig. 9.21

Curenții de tunelare I_1 și I_2, a căror diferență dă curentul rezultant prin diodă, au fost calculați de Sommerfeld și Bethe [72], folosind expresia 9.3.12 pentru $D(E)$, și neglijînd forțele imagine. Calculele au fost apoi dezvoltate de Hom [73] și de Simmons [74, 75], ultimul luînd în considerare și influența forțelor imagine care acționează asupra electronului, precum și diferite forme ale barierei de potențial.

Scanned with OKEN Scanner

Concordanță bună cu experiența se obține dacă pe lîngă toate elementele menționate mai sînt luate în considerare: diferența dintre masele efective ale purtătorilor în metal și dielectric, sarcina spațială din dielectric, densitatea de capcane a acestuia etc. Primele încercări în acest sens au fost făcute de Stratton [76] și de Simmons [73, 74, 77].

S-au făcut și numeroase studii experimentale privind curenții tunel prin straturi dielectrice (TiO_2, [78, 79], SiO 79, [80], ZrO_2 [79], Al_2O_3[79], [81 ÷ 83], Ta_2O_5[79, 84], Cu_2O[80], GeO_2[85], BeO[81, 86], etc.), precum și prin unele combinații organice [87]. Straturile au fost obținute prin oxidarea termică a metalelor depuse în vid, evaporare directă în vid, oxidare electrochimică etc. În figura 9.22 este redată caracteristica curent-tensiune pentru curenții prin stratul de Al_2O_3, în care se observă o bună concordanță între curba teoretică (linia plină) și rezultatele experimentale (cerculețele mici) [81]. Grosimea stratului dielectric a fost de 23 Å, barierele de contact fiind $\varphi_1 = 2{,}3$ eV și respectiv $\varphi_2 = 2{,}1$ eV[81]. La o serie de diode cu dielectric au fost observate caracteristici cu o pronunțată rezistență negativă de tip *S* sau *N*[88 ÷ 91]. De obicei, unul din contactele diodei se oxidează parțial, după care se depune prin evaporare cel de-al doilea contact. Astfel, au fost realizate diode pe bază de Ti, (Ti — TiO_2 — Ag); Ta, (Ta — Ta_2O_5 — Au); Nb, (Nb — Nb_2O_5 — Au) etc. Pentru grosimi mari ale stratului dielectric s-au obținut, în general, caracteristici curent-tensiune obișnuite. Caracteristici cu rezistență negativă s-au obținut numai la grosimi mici ale dielectricului (60 ÷ 1000 Å). În lucrarea [91] se arată că pentru obținerea unui curent de intensitate mare prin diodă și a porțiunii de rezistență negativă în caracteristica curent-tensiune, este necesară „formarea" electrică a diodei. În acest scop se aplică sistemului o tensiune continuă a cărei valoare crește mereu pînă la o valoare a V_f pentru care se observă un salt „brusc" al curentului, fără ca acest salt să fie totuși legat de străpungerea dielectricului. După scăderea tensiunii și creșterea ei ulterioară, în intervalul $0 \leqslant V \leqslant V_f$ și chiar în intervale mai largi, se înregistrează intensității mar

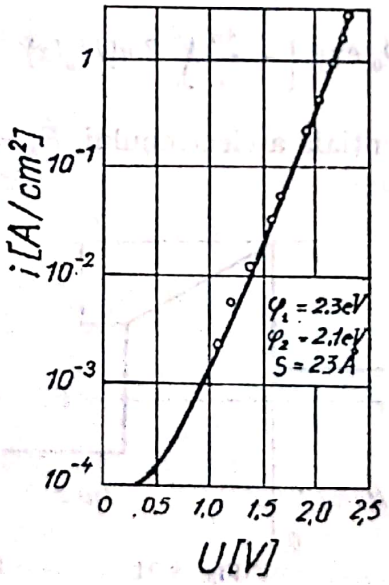


Fig. 9.22

ale curentului și caracteristici cu rezistență negativă. Deși există o serie de variante teoretice de explicare a acestor fenomene și a mecanismului de funcționare a diodelor respective (efect tunel + efect Schottky etc.), acestea n-au fost încă bine elucidate [90, 91].

Scanned with OKEN Scanner

9.3.2. *Curenți limitați de sarcina spațială. Electroni fierbinți*

Structura energetică a unui *dielectric ideal* constă din zona de conducție separată de zona de valență printr-o zonă interzisă de lărgime mare. Datorită faptului că lărgimea ΔE_0 a zonei interzise este mare, conductibilitatea straturilor dielectrice este foarte mică, un strat subțire dielectric (ideal) putînd fi asimilat (în ceea ce privește conductibilitatea) cu un interval subțire de vid (ca la tuburile electronice cu vid). Ca și în cazul tuburilor cu vid, conductibilitatea unui strat subțire de dielectric (ideal) poate fi modificată în limite largi prin injectare de purtători în strat, concentrația acestora determinînd valoarea conductibilității electrice. Această injectare se poate face aplicînd un potențial ansamblului metal-dielectric-metal, a cărui structură energetică este redată în figura 9.23. Aici φ_1 și respectiv φ_2 reprezintă lucrul de ieșire al electronului din M_1 și respectiv din M_2. Cînd bariera φ nu este prea mare (ca de exemplu în figura 9.23), electronii vor fi injectați relativ ușor în dielectric (din catod) [6].

Straturile dielectrice reale au însă un număr mare de defecte și impurități care constituie capcane de captură pentru purtătorii injectați. Acești purtători captați în capcane formează o *sarcină spațială imobilă*, neparticipînd în continuare la conducție. Pe lîngă această sarcină spațială, mai apare o sarcină spațială necompensată a purtătorilor injectați în stratul dielectric. Fără îndoială că sarcina spațială totală va influența serios curenții prin structura M_1 — dielectric — M_2, de aceea fenomenele legate de aceste efecte poartă denumirea generică de *curenți limitați de sarcina spațială* (CLSS) [60, 61, 64, 65, 92].

Analiza teoretică a caracteristicilor $I - V$, în cazul curenților limitați de sarcina spațială este făcută într-un număr mare de lucrări. O tratare exhaustivă a acestei probleme este făcută în [92], în monografia [64], precum și în lucrarea [93]. După cum au arătat calculele teoretice și rezultatele experimentale, aspectul caracteristicii curent-tensiune depinde esențial de gradul de simetrie al structurii dispozitivului și de intensitatea curenților care trec prin dielectric (nivelul de injecție). În cazul

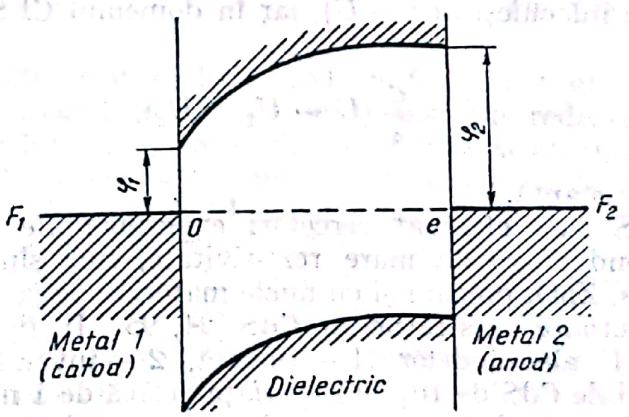


Fig. 9.23

contactelor simetrice, pentru curenți mici se obține o caracteristică $I - V$ de forma [61, 92]

$$I = \frac{3\pi}{d^3} U, \qquad 9.3.13$$

[6] Există posibilitatea — analizată în literatura de specialitate — cînd poate avea loc o dublă injecție: în dielectric vin purtători atît din catod (electroni) cît și din M_2 (goluri).

Scanned with OKEN Scanner

adică o dependență liniară. Aceasta se explică prin aceea că la nivelele mici de injecție (tensiuni U mici), purtătorii injectați au timp suficient să se redistribuie în dielectric și să neutralizeze sarcina spațială, ne mai influențînd curentul care este determinat de concentrația de echilibru n a purtătorilor și se supune legii lui Ohm

$$I = ne\mu_n \mathcal{E}. \qquad 9.3.14$$

Dacă tensiunea U aplicată crește, atunci, pe seama injecției puternice, apar curenții limitați de sarcina spațială și echilibrul se strică; în acest caz caracteristica curent-tensiune este dată de o dependență pătratică de forma [61, 92]

$$I = \frac{9}{8d^3} U^2. \qquad 9.3.15$$

În cazul contactelor pronunțat asimetrice din punct de vedere energetic, dioda peliculară capătă proprietăți redresoare. În domeniul curenților mici, caracteristica curent-tensiune în sens direct este descrisă de o relație analoagă celei din cazul joncțiunilor $p - n$,

$$I = \frac{A}{d}(e^{eU/k_B T} - 1), \qquad 9.3.16$$

d fiind grosimea stratului (dielectric), iar A o constantă. În domeniul CLSS, caracteristica $I-V$ este descrisă de o dependență pătratică [61, 92]

$$I = \frac{9\varepsilon\mu}{8d^3}(U + U_2 - U_1)^2, \qquad 9.3.17$$

U_1 și U_2 fiind diferențele de potențial de contact la cele două contacte cu dielectricul. În sens invers de conectare, caracteristica $I-V$ este descrisă de formula 9.3.16 (în care U se înlocuiește cu $-U$), iar în domeniul CLSS de o dependență liniară [61]

$$I = \frac{C}{d}(U - U_2 + U_1), \qquad 9.3.18$$

în care C este o constantă.

În privința CLSS s-au efectuat cercetări experimentale cu multe materiale dielectrice și semiconductoare de mare rezistivitate, cum sînt: CdS, ZnS, CdSe, SiC, Se, Al_2O_3, GaAs, ZnO, precum și cu unele materiale organice. Cele mai multe cercetări au fost efectuate cu straturi de CdS [94, 95]. În figura 9.24 sînt redate caracteristicile $I - V$ ale diodelor (1 — directă, 2 — inversă) In — CdS — Te, cu grosimea stratului de CdS de 10μ și suprafața activă de 1 mm^2[94]. Pe curba 1 se pot deosebi două porțiuni care corespund unei dependențe pătratice de forma $I \sim U^2$ caracteristică CLSS. Curentul s-a injectat prin contactul metalic, Te fiind contactul de blocare. O asemenea structură poate fi considerată și ca o heterojoncțiune între două materiale semiconductoare: CdS și Te. Heterojoncțiunile între materiale semiconductoare pot fi realizate fie între doi semiconductori cu lărgimi ale zonei interzise cam de același ordin, fie mult diferite între ele [7].

[7] *Heterojoncțiunile peliculare* între materiale de natură diferită au fost intens studiate atît pentru straturi policristaline, cît și pentru straturi monocristaline (epitaxiale). Astfel se pot da spre exemplificare cercetările mai recente în această direcție efectuate de diferiți autori [128 ÷ 133].

Scanned with OKEN Scanner

Diode pe straturi subțiri cu joncțiuni p-n, precum și tranzistori cu joncțiuni au fost realizate prin creștere epitaxială. Astfel au fost obținute joncțiuni p-n (și p-n-p) pe straturi de Si crescute reotaxial [134], pe straturi de InSb obținute prin evaporare instantanee [135], pe straturi epitaxiale de GaAs [136 ÷ 139] etc.

Heterojoncțiuni cu straturi subțiri policristaline obținute de regulă prin evaporare în vid au fost obținute mai ales din CdS și un alt semiconductor de tip p, cum

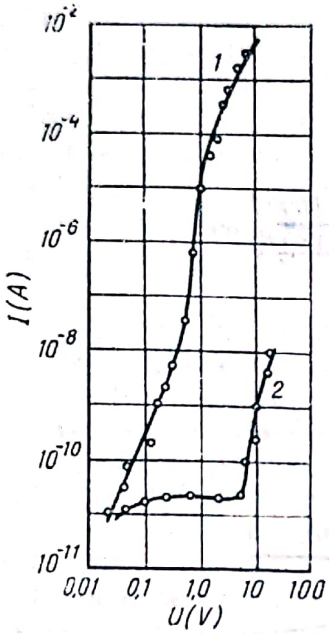


Fig. 9.24

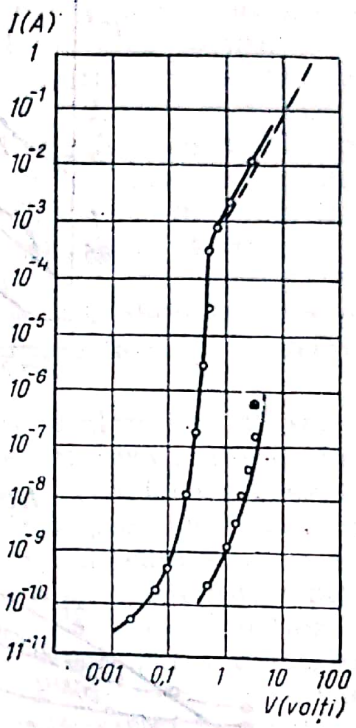


Fig. 9.25

ar fi Te, PbTe etc. Astfel, s-au realizat diode cu CdS, cu contactul de blocare sub forma unei suprafețe circulare de Te, cu raport mare de redresare $(10)^6$ și cu tensiuni inverse cuprinse între 5 și 15 V [97]. Grosimea straturilor era de ordinul a 5μ, iar suprafața de lucru de $\sim 0{,}1$ cm². Aceste structuri, în regim staționar, au dat densități de curent de ordinul 0,1 A/cm². Analizîndu-se rezultatele experimentale, în lucrarea [97] se trage concluzia că funcționarea acestor diode este determinată de curenții limitați de sarcină spațială (fig. 9.25). Structuri de tipul Au-CdS-Te-Au au fost realizate și studiate și de autorii [95]. Straturile semiconductoare și metalice au fost depuse în vid, la diferite temperaturi ale suportului. CdS s-a depus la temperaturi ridicate (150 ÷ 650°C). În cazul straturilor de CdS depuse pe suporturi încălzite la 150 ÷ 300°C și 400 ÷ 500°C, pe ramura directă a caracteristicii curent-tensiune se observă două porțiuni cu dependență pătratică a curentului de tensiune aplicată (fig. 9.26, curbele 1 și 2). Avînd în vedere acest lucru, (1′, 2′ — ramuri inverse) precum și dependența curentului, invers proporțională cu puterea a treia a grosimii stratului, în lucrarea [95] se consideră că ramura directă a caracteristicii se poate explica prin mecanismul apariției curenților limitați de sarcina spațială. În lucrarea respectivă se analizează și dependența componentei active a capacității diodei, precum și a rezistenței R de tensiunea aplicată; rezultatele experimentale obținute sînt reprezentate în figurile 9.27 și 9.28.

Scanned with OKEN Scanner

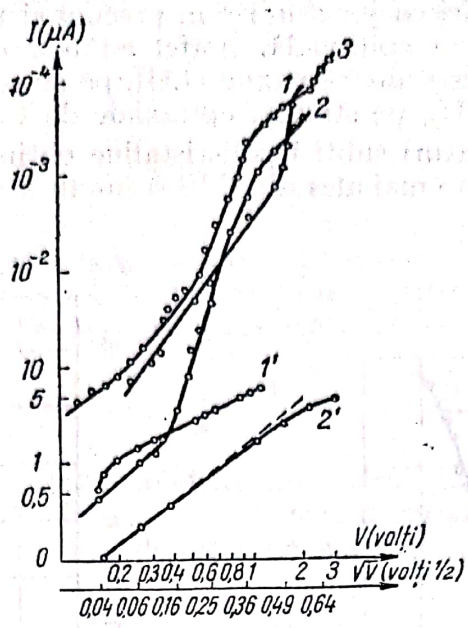


Fig. 9.26

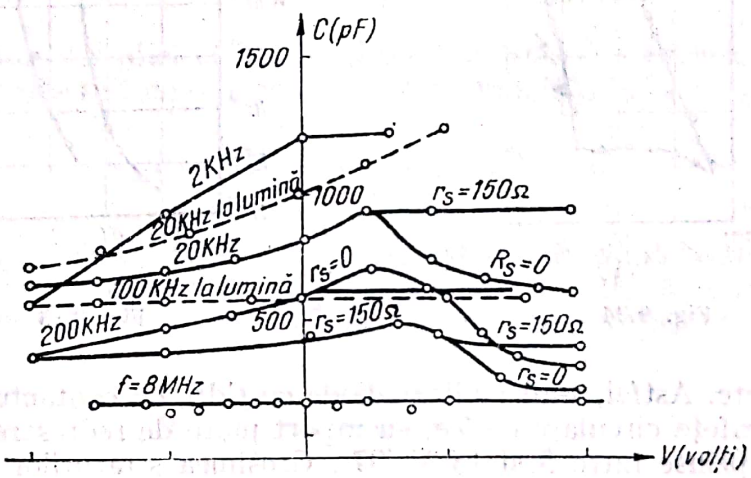


Fig. 9.27

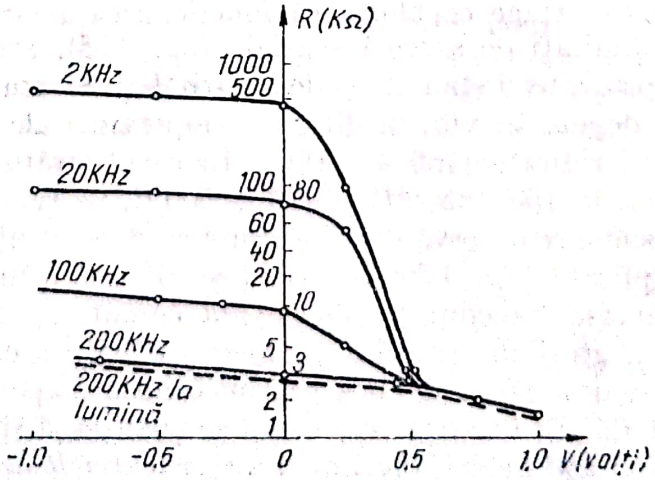


Fig. 9.28

Rapoarte mari de redresare au fost obținute la diodele peliculare cu dielectric. Așa de exemplu, diodele realizate pe bază de oxid de titan avînd electrozii de aur, bismut sau argint, au prezentat rapoarte de redresare de ordinul a 10^5, avînd tensiuni inverse cuprinse între 2 și 20 V.

În lucrarea [98] se menționează obținerea de heterojoncțiuni metal-izolator-semiconductor-metal. Ca semiconductor (semiizolator) a fost folosit CdS, iar ca dielectric s-au folosit pelicule din SiO_2, CdTe și Al_2O_3. Contactul ohmic la stratul de CdS a fost realizat sub forma unui strat subțire de Al. Contactul la stratul dielectric s-a realizat cu ajutorul unor pelicule de Au și, în unele cazuri, de Al. Funcționarea diodei se bazează pe fenomenul de emisie Schottky din contactul de blocare cînd conectarea se face în sens invers, la fel ca în diodele metal-semiconductor-metal (MSM). Datorită calității scăzute a stratului semiconductor policristalin, domeniul sarcinii spațiale în regiunea contactului de blocare, la diodele MSM, era foarte îngust, ceea ce ducea la capacități ridicate ale diodei și la curenți de scurgere mari. Pentru a elimina aceste neajunsuri, între stratul semiconductor și contactul de blocare s-a introdus un strat dielectric foarte subțire (200 ÷ 500 Å) la fel ca în cazul triodelor *p-n-i-p*. La diodele (metal-dielectric-semiconductor-metal) menționate în lucrarea [98] s-au obținut coeficienți de redresare foarte ridicați ($10^5 \div 10^6$).

Rezultate foarte bune în construcția diodelor peliculare pe CdS sînt menționate și în lucrarea [93]. Structurile au fost realizate întrucîtva diferit, în sensul că ultimul contact a fost ales din Ag, iar depunerea lui s-a făcut nu prin evaporare în vid, ci prin aplicarea de pastă de argint (de mică grosime). S-au realizat diode Au-CdS-Te-Ag, precum și diode Au-CdS-PbTe-Ag în care stratul de PbTe era de tip *p*. În figura 9.29 este redată caracteristica curent-tensiune pentru respectivele structuri. De notat că, la aceste diode, capacitatea joncțiunii era destul de mare ($\sim 2 \cdot 10^3 - 10^4$ pF) datorită grosimii prea mici a domeniului sarcinii spațiale precum și datorită altor factori. În figura 9.30 este redată variația capacității acestor diode în funcție de tensiunea aplicată, iar în figura 9.31 este reprezentată dependența rezistenței de tensiune și de frecvență. Din figurile 9.30 și 9.31 se observă o bună concordanță între rezultatele autorilor [93] și rezultatele altor cercetători (v. figurile 9.27 și respectiv 9.28, [95]). Cu ajutorul diodelor de tip Au-CdS-Te și Au-CdS-PbTe, autorii lucrării [93] au realizat și *circuite logice integrate bidimensionale* (circuite SAU, circuite ȘI etc.) [99].

Trecerea electronilor prin straturile subțiri este posibilă și în cazul așa-numiților *„electroni fierbinți"*, adică a electronilor a căror energie este cu mult mai mare decît energia medie a purtătorilor de echilibru. Temperatura echivalentă a acestor electroni este deci cu mult mai mare decît temperatura cristalului, energia lor depășind energia Fermi din materialul considerat. „Încălzirea" electronilor se poate face fie prin iluminarea stratului cu un flux intens de radiații vizibile sau ultraviolete [101 ÷ 103], fie prin aplicarea unor cîmpuri electrice intense. Cu studiul straturilor subțiri în cîmpuri electrice intense s-au ocupat Licea, Ruxandra și Secăreanu [116], precum și alți cercetători [8].

Un electron fierbinte suferă o serie de ciocniri cu centrele de împrăștiere din strat și, după parcurgerea unui drum L, numit *lungime de absorbție* (sau drum parcurs), ajunge în stare de echilibru cu rețeaua (fig. 9.32). Evident, L va fi cu atît mai mare cu cît energia inițială a electronului va fi mai mare, dar și interacția sa cu fononii și cu diversele defecte vă fi în acest caz mai puternică [22,

[8] Vezi de exemplu lucrările [22, 100 ÷ 107, 111, 114].

Scanned with OKEN Scanner

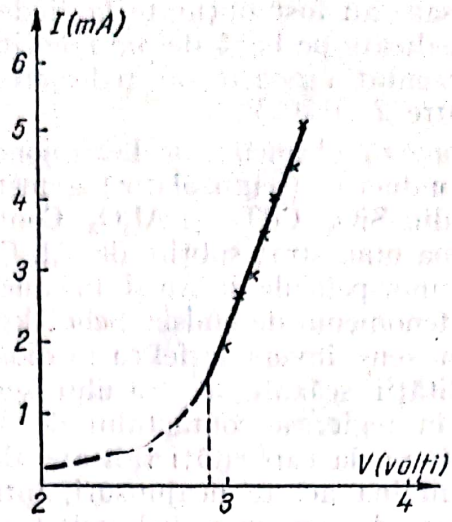


Fig. 9.29

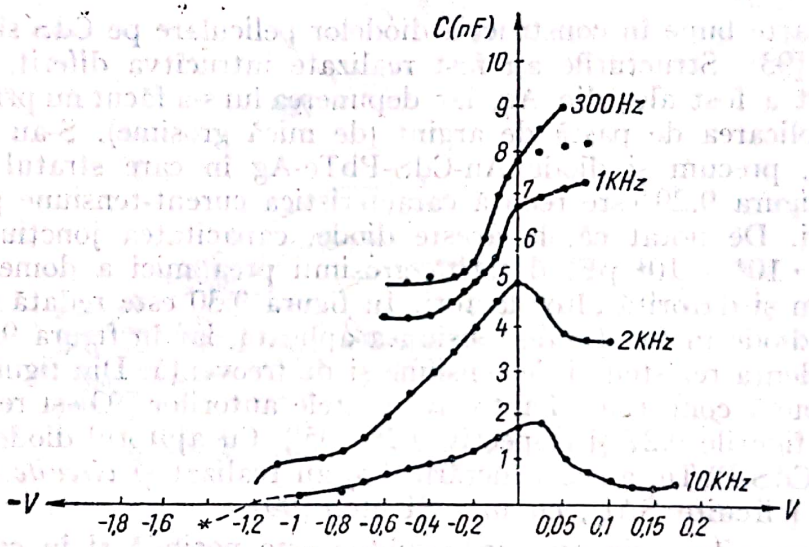


Fig. 9.30

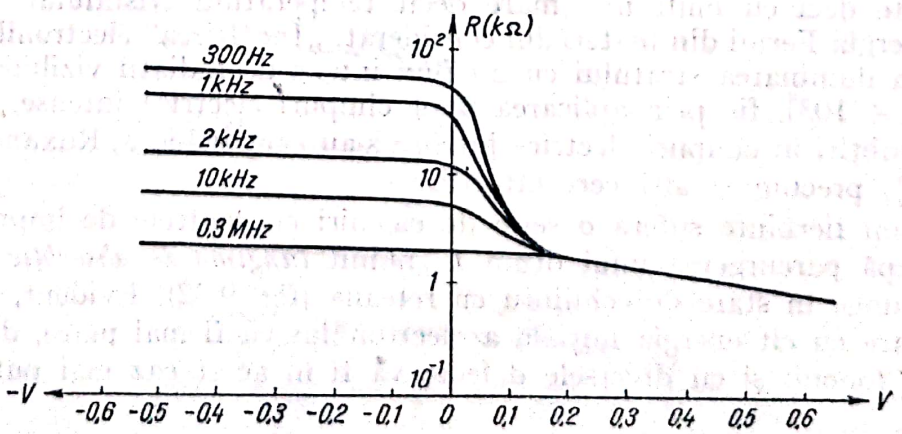


Fig. 9.31

Scanned with OKEN Scanner

61, 69]. Dacă grosimea d a stratului metalic este mai mică decît L, atunci practic toţi electronii fierbinţi vor traversa respectivul strat printr-unul din mecanismele descrise anterior: tunelare, emisie Schottky sau curenţi limitaţi de sarcina spaţială. Structurile cu electroni fierbinţi pot funcţiona fie ca diode peliculare, fie ca triode (tranzistori) cu electroni fierbinţi.

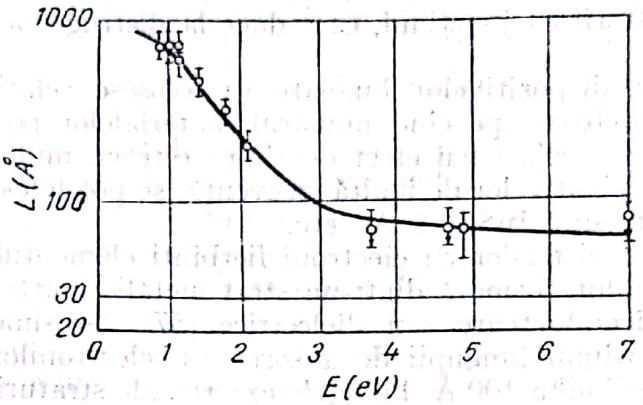


Fig. 9.32

O analiză teoretică a fenomenelor caracteristice transportului electronilor fierbinţi s-a făcut în numeroase lucrări [22, 61, 69, 100 ÷ 107]. Totodată, au fost întreprinse numeroase cercetări experimentale pentru determinarea lungimii de absorbţie L în diferite straturi metalice, semiconductoare şi dielectrice (de exemplu, în structuri ca Be-BeO-Au [108 ÷ 109], Al-Al_2O_3-Au [100], p-GaP-Au [110] etc.). Rezultatele experimentale privind fenomenele de tunelare a electronilor fierbinţi prin straturile metalice au permis deducerea (semiempirică) a următoarei dependenţe a curentului de emisie (emis de electrodul injector) de grosimea d a stratului [100, 108 ÷ 110]

$$I_e \sim e^{-d/L}. \qquad 9.3.19$$

Compararea diferitelor mecanisme de injecţie a dus la concluzia că cea mai eficientă este injecţia peste o barieră de tip Schottky. Transportul electronilor fierbinţi prin structuri peliculare din 3—4 straturi are o importanţă deosebită pentru elementele peliculare de tip tranzistor, care vor fi analizate în paragraful următor.

9.4. Tranzistori peliculari

9.4.1. *Tranzistori cu electroni fierbinţi*

Printre primele tipuri de tranzistori cu straturi subţiri se pot menţiona *tranzistorul cu dielectric* [117, 118], *tranzistorul cu electroni fierbinţi* de tipul S-M-S [119, 120, 140, 141], *tranzistorul pe bază de curenţi limitaţi de sarcina spaţială* [121], *tranzistorul cu efect de cîmp* [122 ÷ 125] etc. Datorită performanţelor lor cel mai amănunţit au fost studiaţi tranzistorii cu electroni fierbinţi, tranzistorii peliculari cu efect de cîmp şi tranzistorii MOS.

Spre deosebire de tranzistorii cu joncţiuni p-n-p, tranzistorii cu efect de cîmp (cu straturi subţiri, MOS), tranzistori cu electroni fierbinţi şi alte categorii similare de dispozitive active funcţionează pe baza purtătorilor majoritari. De aceea parametrii lor au o mare stabilitate la variaţii de temperatură, la radiaţii etc.

Scanned with OKEN Scanner

Într-adevăr, deoarece conducția în tranzistor este asigurată de purtătorii majoritari, scurtarea vieții medii a acestora, datorită defectelor introduse de iradiere, nu joacă un rol esențial. S-a determinat că rezistența la radiații a tranzistorilor cu efect de cîmp, cu Si, este cam de 300 ori mai mare decît la tranzistorii bipolari (cu Si) de dimensiuni comparabile [156]. La tranzistorii unipolari (cu purtători de lucru majoritari) nu mai apare o creștere în avalanșă a curentului, creștere frecventă în tranzistorii cu joncțiuni, care duce la distrugerea respectivului dispozitiv (bipolar).

Pentru realizarea dispozitivelor bipolare se folosesc relativ puține tipuri de materiale semiconductoare, pe cînd numărul materialelor potrivite pentru fabricarea tranzistorilor unipolari (cu efect de cîmp) este cu mult mai mare. În plus, pentru obținerea dispozitivelor de înaltă frecvență, se pot folosi materiale cu mobilitate ridicată, cum sînt InSb, InAs etc.

În construcția tranzistorilor cu electroni fierbinți elementul principal îl constituie baza dispozitivului, formată dintr-un strat metalic foarte subțire dispus între două straturi semiconductoare sau dielectrice [57]. Grosimea stratului metalic trebuie să fie de ordinul lungimii de absorbție a electronilor fierbinți în aceste straturi, adică de ordinul a 100 Å. Pe fețele externe ale straturilor semiconductoare (sau dielectrice) se depun contacte ohmice (metalice) rezultînd structura de tranzistor reprezentată în figura 9.33, a. Unul din straturile externe joacă rolul de emitor, iar bariera de contact dintre acest strat și stratul metalic trebuie să permită injectarea unui flux intens de electroni fierbinți de neechilibru în bază și să oprească curentul invers al purtătorilor de echilibru din bază. Celălalt strat, alipit bazei metalice, constituie colectorul dispozitivului. O oarecare parte din fluxul de electroni fierbinți injectați în bază se va împrăștia în stratul metalic, constituind curentul I_b care se scurge prin electrodul bazei. Cea mai mare parte a acestor electroni vor ajunge la contactul bază colector și, trecînd peste bariera de potențial φ_c de la acest contact, vor constitui curentul de colector I_c. Evident, bariera de potențial φ_c trebuie să fie mai mică decît bariera φ_e de la contactul emitor-bază, adică (fig. 9.33, a) $\varphi_e > \varphi_c$.

Injecția purtătorilor și trecerea lor prin bază poate fi asigurată prin efect tunel, emisie Schottky sau curenți limitați de sarcina spațială. În toate cazurile este însă necesar ca bariera emitor-bază să fie conectată direct, deci $V_{eb} > 0$, iar bariera colector-bază să fie conectată invers la tensiunea exterioară, adică $V_{bc} < 0$. Schema energetică a dispozitivului astfel polarizat este redată în figura 9.33, c. Pentru o amplificare a tensiunii (sau puterii) este necesar ca

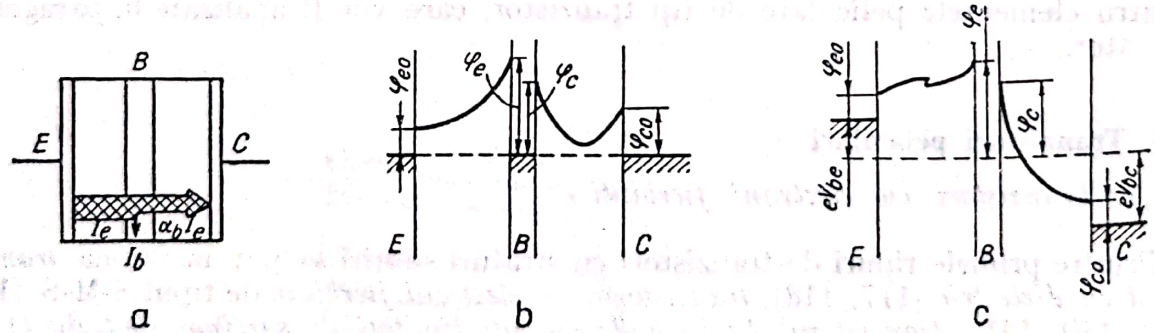


Fig. 9.33

$$V_{bc} > V_{te}. \qquad 9.4.2$$

Un asemenea tranzistor funcționează la fel ca un tranzistor *p-n-p* cu baza la masă, în care I_b este mic, iar factorul de amplificare a curentului α_b (sau coeficientul de transport al purtătorilor prin regiunea bazei) este apropiat de unitate. Conform definiției [6]

$$\alpha_b = \frac{I_c}{I_e}, \qquad 9.4.3$$

deci

$$I_c = I_e - I_b = \alpha_b I_e. \qquad 9.4.4$$

La curentul de colector dat de relația 9.4.4 este necesar să se adauge și curentul invers de colector, I_{c_0} care trece prin stratul colectorului în absența injecției (în absența tensiunii de polarizare); în cest caz 9.4.4 devine [6]

$$I_c = \alpha_b I_e + I_{c_0}. \qquad 9.4.5$$

În lucrarea [126] se face o analiză teoretică a structurii tranzistorului cu electroni fierbinți, obținîndu-se expresia curenților I_c și I_e prin tranzistor, precum și coeficientului de transport α. Se arată că pentru toate cazurile de interes practic coeficientul α poate fi calculat luîndu-se în considerare mecanismele de împrăștiere a purtătorilor pe fononi și pe electroni. Analiza conduce la următoarea dependență pentru α [61, 126]

$$\alpha = C\, e^{-\frac{d}{l_e} - \frac{l}{l_f}}, \qquad 9.4.6$$

l_e fiind lungimea de absorbție a electronilor la împrăștierea pe electroni, iar l_f lungimea lor de absorbție la împrăștierea pe fononi.

În unele sisteme constructive de tranzistori cu electroni fierbinți ca emitor se folosește un strat dielectric peste care se depune stratul metalic de contact (fig.

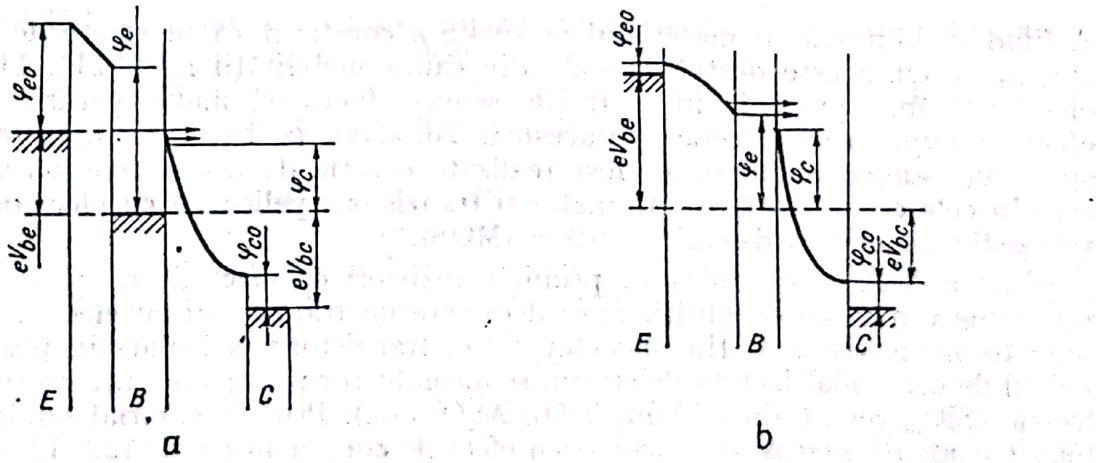


Fig. 9.34

9.34). În cazul stratului dielectric subțire injecția electronilor fierbinți este asigurată prin tunelarea directă a electronilor în bază, prin stratul dielectric (fig. 9.34, a). În cazul dielectricului gros, pentru tensiuni $V_{be} > 0$, injecția electronilor fierbinți în bază este asigurată prin curenți limitați de sarcina spațială din stratul dielectric (fig. 9.34, b).

Scanned with OKEN Scanner

Cercetările experimentale asupra tranzistorilor cu electroni fierbinți au dus la unele rezultate încurajatoare, deși există încă limitări în ceea ce privește reproductibilitatea, influența zgomotului datorită electronilor fierbinți etc. Astfel, s-au obținut structuri Si-Mo-Si cu caracteristici de tip pentodă, foarte puțin influențate de temperatură și radiații [127]. La densități de curent de $3 \cdot 10^3$ A/cm^2 prin tranzistor, rezistența emitorului a fost de 2 Ω, iar a bazei de 1 Ω. Capacitatea emitorului a fost de 1 pF pentru o suprafață $A_e \approx 0{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm^2, iar $C_e \approx 0{,}1$ pF, pentru $A_c \approx 10^{-5}$ cm^2 și $U_c = 6$ V. Coeficientul de amplificare a curentului a fost egal cu 0,9 la frecvența $f = 10$ GHz. Tranzistorul a fost realizat prin creșterea epitaxială a stratului de Si (pe suport monocristalin de Si) peste care s-a depus un strat policristalin de Mo, iar peste acesta din urmă a fost crescut epitaxial ultimul strat (monocristalin) de siliciu [127]. După cum se observă, acest dispozitiv nu este realizat sub formă curat peliculară. Cele mai bune rezultate dau sistemele S-M-S sub formă de straturi monocristaline, mai ales în cazul funcționării la frecvențe ultraînalte, în dispozitive optoelectronice etc.

9.4.2. *Tranzistori peliculari cu efect de cîmp*

Acești tranzistori funcționează pe baza efectului de cîmp, care constă în variația conductibilității longitudinale a stratului aflat într-un cîmp extern aplicat transversal respectivului strat. Sub acțiunea acestui cîmp, în regiunea din imediata apropiere a suprafeței probei are loc o redistribuție. a sarcinilor pe stările de suprafață și în regiunea sarcinii spațiale. Deși adîncimea de pătrundere a cîmpului electric în straturi metalice este mică (vezi [6]), efectul de cîmp a fost studiat și în cazul straturilor metalice [142, 143]. Dacă δQ este sarcina electrostatică indusă la suprafața stratului, atunci variația conductibilității acestuia se poate scrie sub forma

$$\delta\sigma = \mu\delta Q, \qquad 9.4.7$$

μ fiind mobilitatea în materialul masiv. S-a constatat că în straturile metalice, efectul de cîmp este destul de slab, din cauza mobilității mici [144, 145]. Acest efect este însă puternic în straturile semiconductoare, motiv pentru care s-au efectuat numeroase cercetări pe acestea. Totodată, pe baza efectului de cîmp în straturile semiconductoare au fost realizate o serie de dispozitive active, dintre care în cele ce urmează vor fi analizați tranzistorii peliculari cu efect de cîmp și tranzistorii metal-oxid-semiconductor (MOS).

Weimer [122, 123] a obținut primii tranzistori cu efect de cîmp realizați în întregime din straturi subțiri. Spre deosebire de tranzistorii cu efect de cîmp pe bază de monocristal de tip Shockley [146], tranzistorii peliculari au poarta (electrodul de comandă) izolată de stratul semiconductor printr-un strat subțire de dielectric (SiO_2, SiO, $CaFe_2$, MgF_2, TiO_2, Al_2O_3 etc.). Primul material semiconductor folosit pentru tranzistorii peliculari cu efect de cîmp a fost CdS[122, 123]. Ulterior pentru realizarea tranzistorilor cu efect de cîmp au fost folosite și alte materiale, ca Te [124], CdSe [125, 147], InSb[148—150], ZnTe[148], HgSe[151], SnO_2 și In_2O_3 [152], PbTe [153] etc. [9]

[9] Sinteze bune privind problemele legate de tehnologia, principiile de funcționare, teoria și aplicațiile tranzistorilor peliculari cu efect de cîmp cu straturi subțiri sînt făcute de Weimer [154], de Dill și Zuleeg [155], Elinson și colab. [58,59], precum și în monografia [156].

Scanned with OKEN Scanner

În literatura de specialitate sînt descrise diferite variante constructive de tranzistori peliculari cu efect de cîmp (fig. 9.5). Oricare variantă conține însă stratul semiconductor (1), separat de electrodul de comandă (2) printr-un strat izolator (3). Electrozii sursă (4) și drenă (5) sînt plasați în contact direct cu stratul semiconductor, distanța dintre ei fiind în general mică (5 ÷ 50 μ). Diferitele variante

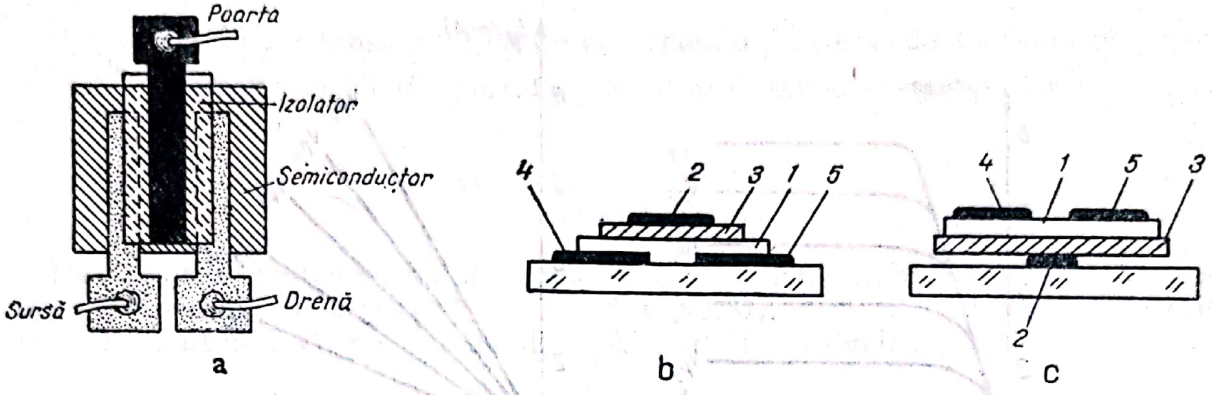


Fig. 9.35

constructive se deosebesc între ele prin complexitatea tehnologică și prin performanțe. Astfel, varianta planară a dispozitivului (figura 9.35, c) este ușor de realizat iar performanțele tranzistorilor obținuți sînt mai bune [150, 157].

Majoritatea tranzistorilor peliculari cu efect de cîmp au fost obținuți prin evaporare termică în vid. CdS, primul material folosit la obținerea tranzistorilor peliculari cu efect de cîmp (TPEC), se disociază puternic la temperaturile obișnuite de evaporare (700 ÷ 1000°C), deci respectivele straturi vor conține o mare cantitate de Cd, în plus față de compoziția stoechiometrică. Primii tranzistori cu efect de cîmp pe straturi subțiri de CdS au avut totuși caracteristici și performanțe remarcabile. Panta $g_m = \frac{\partial I_d}{\partial V_p}$ a acestor tranzistori atinge valori cuprinse între 4 și 25 mA/V[153, 158], iar factorul de amplificare a tensiunii atinge valori cuprinse între 80 și 150. Deși ulterior s-au folosit și alte materiale semiconductoare, performanțele au variat totuși în jurul celor obținute pe baza CdS. Folosindu-se straturi subțiri de Te s-au obținut TPEC cu pantă mult mai mare, și anume egală cu 40 mA/V[124].

Bune perspective au straturile de CdSe care, în comparație cu cele de CdS, au o mobilitate mai mare a purtătorilor de sarcini, atingînd valori de ordinul a 10 ÷ 200 $cm^2/V \cdot s$, compoziție mult mai apropiată de cea stoechiometrică [125]. TPEC din straturi subțiri de CdSe au parametri destul de buni. Panta g_m a acestor tranzistori era cuprinsă, după datele din lucrarea [125] între 12 și 25 mA/V. Caracteristicile curent-tensiune ale acestor tranzistori aveau aceeași alură cu cele ale TPEC cu CdS obținuți de Weimer (fig. 9.36, a) [125].

În multe lucrări privind TPEC sînt descrise și caracteristici tip „triodă" (fig. 9.36, b) obținute, de regulă, la dispozitivele realizate cu straturi subțiri semiconductoare de rezistivitate ridicată. Performanțele acestor tranzistori peliculari sînt, de obicei, inferioare performanțelor TPEC care prezintă caracteristici tip „pentodă" (fig. 9.36, a).

Deși funcționarea TPEC se bazează pe acțiunea cîmpului electric, aplicat între poartă și semiconductor, asupra conductibilității stratului semiconductor, mecanismul prin care se realizează această acțiune nu este bine lămurit. Există o serie

întreagă de teorii pentru explicarea calitativă sau cantitativă a mecanismului de funcționare a TPEC, dar nici una din ele nu poate fi considerată satisfăcătoare. Astfel, mecanismul de funcționare a TPEC, propus de Weimer [124, 125], conform căruia cîmpul electric transversal între poartă și semiconductor induce, prin stratul izolant, o sarcină pe suprafața semiconductorului, este combătut în lucrarea

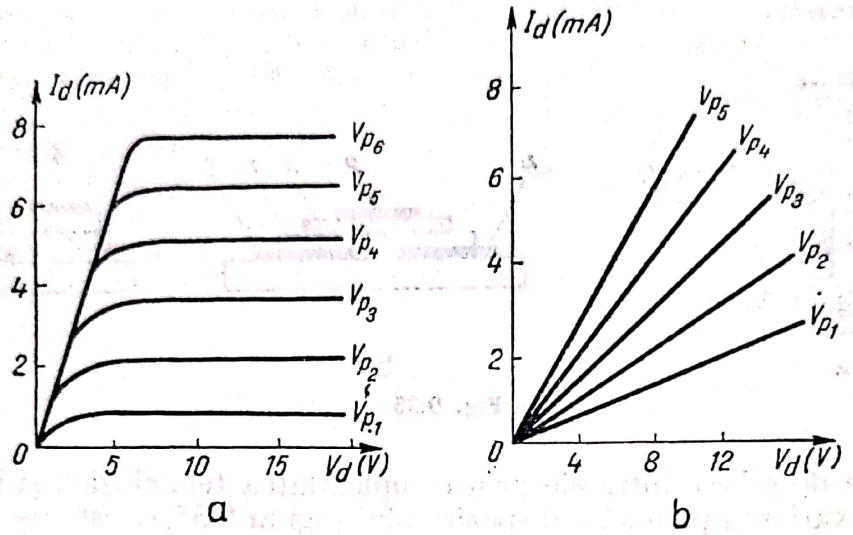


Fig. 9.36

[159], care afirmă că funcționarea TPEC se bazează pe excitarea (sub acțiunea cîmpului porții) electronilor de pe nivelele donoare din imediata vecinătate a zonei de conducție a semiconductorului. Este de presupus însă că, indiferent de mecanismul prin care se realizează modulația conductibilității stratului semiconductor, stările de suprafață la granița dintre dielectric și semiconductor prezintă o importanță considerabilă pentru funcționarea TPEC. Într-adevăr, acest lucru se și constată în urma analizei diferitelor rezultate experimentale. Pentru obținerea tranzistorilor cu parametri electrici buni este necesar ca densitatea stărilor de suprafață să fie micșorată, ceea ce se realizează prin diferite tratamente (termice) ale stratului semiconductor, în vid sau în diferite medii.

Pentru descrierea proceselor fizice din TPEC, Weimer a adoptat considerațiile lui Shockley [146] pentru tranzistori canal. Între electrozii sursă-drenă se aplică o diferență de potențial V_d sub acțiunea căreia electronii trec din sursă prin stratul semiconductor (canal) spre electrodul drenă. Tensiunea aplicată între poartă și sursă are rolul de a modula rezistența stratului semiconductor, prin aceasta influențînd intensitatea curentului de electroni care trec prin canal între sursă și drenă (se presupune că semiconductorul este de tip n). Structura poartă (metal) — izolator-semiconductor (canal) poate fi asimilată cu un condensator de capacitate C_p. Aplicînd între poartă și sursă un potențial pozitiv, acest „condensator" se va încărca, ceea ce va duce la apariția în semiconductor a unor sarcini electrice negative (electroni) care vor crea o sarcină spațială în stratul de la suprafața de contact a semiconductorului cu stratul dielectric. În felul acesta în semiconductor va crește numărul de purtători de sarcini. Aplicînd porții o tensiune pozitivă mai mare sau mai mică, numărul acestor purtători de sarcini va crește mai mult sau mai puțin și, ca atare, și curentul I_d va fi mai mare sau mai mic, datorită extragerii purtătorilor din regiunea superficială a canalului sub acțiunea cîmpului dintre sursă

Scanned with OKEN Scanner

și drenă. Un asemenea mod de funcționare a dispozitivului se numește *„de îmbogățire"* (în purtători).

Se consideră că tensiunea V_p a porții este mult mai mare decît tensiunea aplicată între sursă și drenă

$$V_p \gg V_d. \tag{9.4.8}$$

O variație ΔV_p a tensiunii aplicate electrodului de comandă va produce o variație $\frac{\Delta n}{\text{cm}^3}$ a concentrației de purtători în stratul semiconductor. Dar

$$\Delta n = \frac{\text{sarcina totală indusă}}{e \cdot \text{volumul total}}. \tag{9.4.9}$$

Dacă d este grosimea, iar w lățimea stratului semiconductor, atunci volumul total al canalului de lungime L va fi Lwd (fig. 9.37). Sarcina totală indusă datorită variației tensiunii V_p va fi dată de $C_p \Delta V_p$, deci Δn devine

$$\Delta n = \frac{C_p \Delta V_p}{eLwd}. \tag{9.4.10}$$

Pentru o tensiune V_d constantă, variația curentului de drenă I_d va fi

$$\Delta I_d = \frac{V_d}{\Delta R} = V_d \frac{wd}{L} \Delta\sigma. \tag{9.4.11}$$

Pe de altă parte, variația conductibilității semiconductorului datorită variației ΔV_p a tensiunii de poartă va fi dată de

$$\Delta\sigma = \Delta n e \mu_d, \tag{9.4.12}$$

ΔI_d fiind mobilitatea de drift a electronilor.

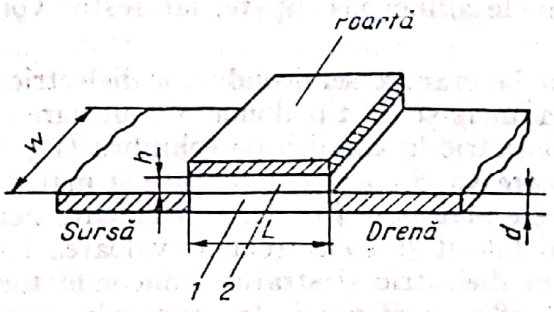


Fig. 9.37

Ținînd seama de expresia 9.4.10 se obține

$$\Delta I_d = V_d \frac{wd}{L} \cdot \frac{C_p \Delta V_p}{eLwd} e \mu_d, \tag{9.4.13}$$

$$\frac{\Delta I_d}{\Delta V_p} \cdot \frac{1}{C_p} = \frac{\mu_d V_d}{L^2}. \tag{9.4.14}$$

Scanned with OKEN Scanner

Cum raportul $\frac{\Delta I_d}{\Delta V_p}$ reprezintă panta gm a caracteristicii tranzistorului pelicular cu efect de cîmp, rezultă că relaţia 9.4.14 devine

$$\frac{g_m}{C_p} = \frac{\mu_d V_d}{L^2}. \qquad 9.4.15$$

Dacă ε_d este constanta dielectrică a izolatorului, atunci

$$g_m = \frac{\varepsilon_d w}{h} \frac{\mu_d V_d}{L}. \qquad 9.4.16$$

De obicei straturile subţiri policristaline conţin un număr mare de defecte distribuite atît la graniţele dintre cristale, cît mai ales la graniţa cu stratul dielectric. Fără îndoială un număr mare de defecte se pot afla şi în interiorul grăunţelor cristaline (cristalitelor). Toate aceste defecte duc la formarea de capcane, adînci sau mai puţin adînci, capabile să capteze purtătorii de sarcini.

În formula 9.4.16 s-a considerat că μ_d = constant, ceea ce este adevărat pentru semiconductori cu zonă interzisă largă. Cînd se iau în consideraţie stările de suprafaţă şi existanţa capcanelor pentru electroni, trecerea electronilor pe aceste capcane (neadînci) poate fi considerată ca o micşorare a mobilităţii de drift efective

$$\mu_d = \mu_{d0}\theta = \mu_{d0} \frac{n}{n + n_c}. \qquad 9.4.17$$

În această relaţie μ_d este mobilitatea efectivă de drift în prezenţa capcanelor, μ_{d0} mobilitatea de drift adevărată (în absenţa capcanelor neadînci), n concentraţia de purtători liberi (în zona de conducţie), iar n_c concentraţia de electroni captaţi în capcane.

Dacă concentraţia de capcane adînci (la distanţe energetice mari faţă de marginile zonelor de valenţă şi de conducţie) depăşeşte concentraţia de donori, atunci, canalul (stratul semiconductor) nu posedă purtători liberi, iar purtătorii injectaţi vor umple întîi capcanele adînci neocupate, iar restul vor începe să participe la conducţie.

Stările de suprafaţă la graniţa semiconductor-dielectric pot fi de tip acceptor (capcane adînci şi neadînci) şi de tip donor. Ca urmare, la graniţa dintre semiconductor şi stratul dielectric în condiţii de echilibru ($V_p = 0$) va apare o curbare a zonelor energetice, care va fi cu atît mai mare şi mai stabilă, cu cît densitatea de stări de suprafaţă este mai mare (fig. 9.38). Evident, aici joacă un rol important şi natura dielectricului folosit şi a electrozilor, valoarea barierei de potenţial care apare la graniţa dintre dielectric şi stratul semiconductor etc. Tabloul energetic reprezentat în figura 9.38,a corespunde tranzistorului care funcţionează în regim de îmbogăţire. În reprezentarea energetică (fig. 9.38,a) acţiunea tensiunii pozitive aplicate electrodului de comandă îmbogăţeşte cu electroni stratul semiconductor la graniţa cu dielectricul, ceea ce duce la o curbare a zonelor energetice, aşa cum se arată în figura 9.39,b. După cum se observă din figura 9.38,b, marginea inferioară a zonei de conducţie se curbează atît de mult în apropierea stratului dielectric, încît trece sub nivelul Fermi. Astfel, la suprafaţa semiconductorului, la graniţa cu dielectricul, la tensiuni $V_p > 0$ apare un canal conductor. Evident că valoarea tensiunii $V_p > 0$, la care apare canalul conductor, depinde de densitatea de stări de suprafaţă şi, ca atare, de gradul de curbură iniţială a zonelor. Tensiunea V_0

Scanned with OKEN Scanner

existentă inițial între electrodul de comandă și semiconductor, a cărei valoare este determinată de densitatea de stări de suprafață, va fi

$$V_0 = \frac{eN_0}{C_p}, \qquad 9.4.18$$

unde e este sarcina electronului, iar N_0 numărul de electroni care se află inițial pe stările de suprafață. Această tensiune este pozitivă la tranzistorii care funcționează

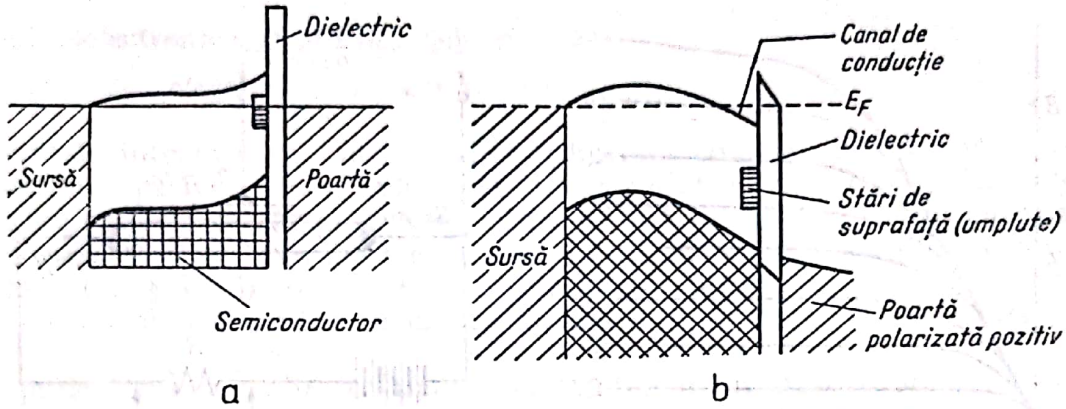


Fig. 9.38

în regim de îmbogățire. Există și tranzistori care funcționează în regim de „sărăcire", la care această valoare inițială V_0 a tensiunii porții este negativă. În cazul tranzistorilor care funcționează în regim de „sărăcire" este necesar ca stările de suprafață să fie astfel încît, pentru $V_p = 0$, să existe deja un canal conductor, adică curentul de drenă I_d să aibă o valoare mare. Prin polarizarea negativă a porții, canalul conductor de la suprafață începe să dispară și, ca atare, curentul I_d va începe să scadă.

Se pot obține tranzistori peliculari care pot funcționa atît în regim de îmbogățire cît și în regim de sărăcire. Pentru $V_p = 0$ la acești tranzistori se observă deja saturația curentului de drenă I_d, acesta avînd în același timp o valoare mare (figura 9.39) [123]. Cercetările experimentale au arătat că modul de funcționare, prin îmbogățire sau sărăcire, este determinat de valoarea V_0, deci de natura și densitatea stărilor de suprafață, de natura contactului dintre semiconductor și dielectric etc. Natura exactă a stărilor de suprafață nu este bine cunoscută, aceasta putînd să difere de la un tip de semiconductor la altul, să depindă de dielectricul folosit, de modul de obținere și de prelucrare ulterioră a straturilor subțiri de dielectric sau semiconductor etc. Cu toate acestea, în practică, s-a putut destul de ușor regla V_0 (prin tratamente termice), ca să se obțină un tip de tranzistor sau altul [157].

În lucrarea [158] este dedusă expresia teoretică a curentului de drenă în funcție de tensiunea porții V_p și de tensiunea de drenă V_d,

$$I_d = \frac{\mu C_p}{L^2}\left[(V_p - V_0)V_d - \frac{V_d^2}{2}\right], \qquad 9.4.19$$

μ fiind mobilitatea de drift, C_p capacitatea porții, iar V_0 tensiunea determinată de stările de suprafață și de bariera de potențial dintre semiconductor și dielectric (v. 9.4.18). Relația 9.4.19 este adevărată în intervalul $0 \leqslant V_d \leqslant (V_p - V_0)$, adică pînă cînd începe regiunea de saturație (curbarea caracteristicilor). Faptul că după regiunea de saturație curentul I_d practic nu mai depinde de V_d se poate explica prin teoria lui Shockley referitoare la tranzistorul canal [146].

Scanned with OKEN Scanner

Formula 9.4.19 permite explicarea caracteristicilor curent-tensiune tip pentodă a TPEC. Astfel, de exemplu, *conductanța de ieșire* va depinde liniar de tensiunea porții V_p pînă în regiunea în care începe curbura caracteristicilor, deci în acord cu datele experimentale. Într-adevăr, din 9.4.19 se obține pentru G_d (cînd $V_d \to 0$)

$$G_d = \frac{\partial I_d}{\partial V_d}\bigg|_{V_d \to 0} = \frac{\mu C_p}{L^2}(V_p - V_0). \qquad 9.4.20$$

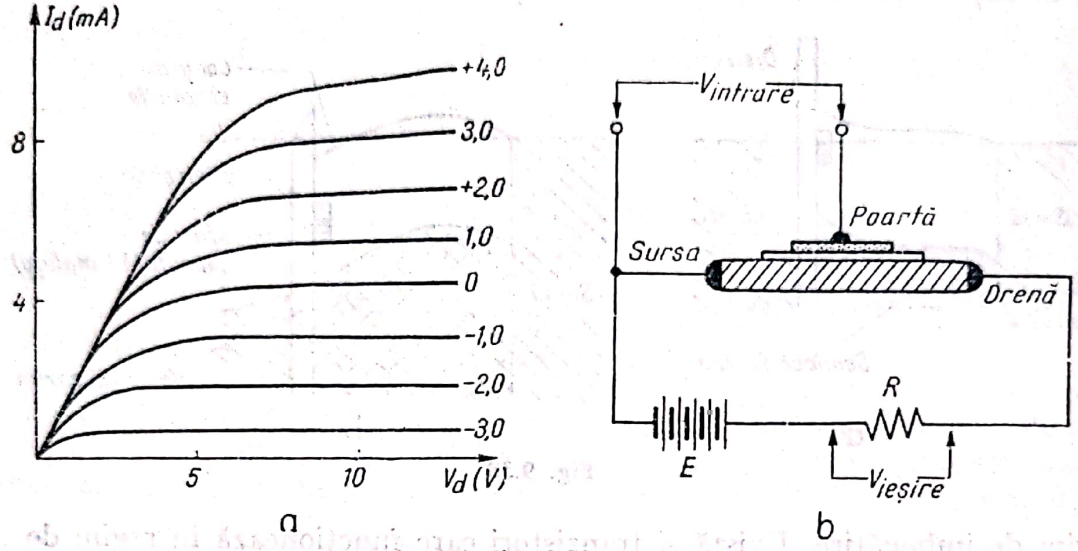


Fig. 9.39

Pentru a afla tensiunea sursă-drenă în regiunea de curbare a caracteristicilor, se anulează panta curbei $I_d(V_d)$ dată de relația 9.4.19

$$\frac{\partial I_d}{\partial V_d} = \frac{\mu C_p}{L^2}[(V_p - V_0) - V_d] = 0. \qquad 9.4.21$$

Din 9.4.21 rezultă tensiunea V_{d_s}, pentru care intervine saturația:

$$V_{d_s} = V_p - V_0, \qquad 9.4.22$$

adică este egală cu valoarea efectivă a tensiunii de poartă. Curentul maxim I_d (în regiunea de curbare a caracteristicilor) se obține înlocuind tensiunea V_{d_s}, din relația 9.4.22

$$I_{d(\max)} = \frac{\mu C_p}{L^2}(V_p - V_0)^2, \qquad 9.4.23$$

ceea ce confirmă dependența pătratică, a curentului de saturație, de tensiune efectivă a electrodului de comandă, în regiunea de curbare a caracteristicilor.

Panta TPEC corespunzătoare curentului maxim dat de 9.4.23 va fi

$$g_m = \frac{\partial I_{d(\max)}}{\partial V_p}\bigg|_{V_d = \text{ct.}} = \frac{\mu C_p}{L^2}(V_p - V_0), \qquad 9.4.24$$

relație care coincide cu cea dată de relația 9.4.15, în care V_d reprezintă de fapt valoarea maximă V_{d_s} dată de 9.4.22. Ținînd seama de expresia pentru curentul $I_{d(\max)}$ (v. 9.4.23), g_m se poate pune sub forma

$$g_m = \frac{(2\mu C_p I_{d(\max)})^{1/2}}{L}, \qquad 9.4.25$$

adică g_m este proporțională cu $(I_{d(\max)})^{1/2}$.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, majoritatea proprietăților caracteristicilor curent-tensiune determinate experimental își găsesc explicația teoretică pe baza relațiilor 9.4.19 și 9.4.25, ceea ce confirmă ipoteza efectului de cîmp pentru explicarea funcționării TPEC. Expresii similare pentru descrierea caracteristicilor curent-tensiune a TPEC au fost găsite și de alți cercetători completînd sau modificînd mai mult sau mai puțin ipotezele inițiale [6, 58, 156, 160 ÷ 162][10].

9.5. Microelectronica straturilor subțiri

9.5.1. *Circuite integrate cu straturi subțiri*

Circuitele integrate sub formă strict peliculară constau din elemente și rețele de elemente pasive, conexiunile (metalizările) dintre respectivele elemente conținînd numai în rare cazuri și unele elemente active, cum ar fi diodele sau tranzistorii peliculari. Cel mai des folosite sînt actualmente circuitele hibride și reciproc integrate (v. § 9.5.3) [6]. În tehnica circuitelor integrate monolitice, straturile subțiri sînt folosite pentru realizarea structurilor MOS, metalizărilor și contactelor.

În proiectarea și realizarea unui circuit integrat cu straturi subțiri trebuie să se țină seama de o serie întreagă de cerințe. Astfel, pentru realizarea elementelor electronice peliculare separate se acordă o mare importanță parametrilor care permit realizarea oricărei scheme peliculare în variantele optime. Asemenea cerințe sînt legate de dimensiunile și conformația elementelor (rezistoare, condensatoare, interconexiuni etc.), de natura materialelor folosite și de tehnologia adoptată, de posibilitățile de disipare termică, de alimentare, de pasivare, de interconectare a schemelor etc.

Proiectarea schemei peliculare cuprinde fazele proiectării fiecărei componente sau serii de componente (rezistor, condensator, rețele *RC*), proiectarea topologiei circuitului și interconexiunilor (conform cerințelor de mai sus), metodele de fabricare a măștilor și schemelor, metodele de capsulare (pasivare) și încercare a microcircuitelor. Există o serie întreagă de lucrări privind metodele de proiectare și control ale schemelor cu straturi subțiri (v. de exemplu, [1, 3÷5, 33, 34, 164, 165]). În ultimii ani pentru proiectarea și alegerea celei mai indicate topologii de circuit integrat (pasiv, hibrid, monolit) se apelează la calculatoare electronice [166]. În figura 9.40 este redată schema electrică (a), succesiunea desenelor topologice (b—e), precum și coeficientul de transmisie (al semnalului) (f) a unui circuit selectiv *RC* în dublu T[167].

Cel mai des circuitele peliculare se obțin prin evaporare termică în vid sau prin pulverizare catodică. Procesul tehnologic de pregătire a acestor scheme constă din mai multe etape, dintre care pot fi menționate următoarele:

1. Alcătuirea planului topologic al schemei, precum și forma și dimensiunile fiecărui element component.
2. Pregătirea completului de măști.
3. Pregătirea suporturilor (formă, dimensiuni, curățire etc.).
4. Depunerea elementelor componente, interconexiunilor, straturilor izolatoare etc. Această etapă se realizează prin mai multe depuneri (în cazul depunerilor multistrat), mergînd pînă la 10÷30 depuneri.
5. Realizarea conexiunilor externe, pasivarea, capsularea și încercarea schemei.

[10] Amănunte suplimentare, în special asupra mobilității efective a purtătorilor în TPEC sînt date în lucrările [6, 162].

Scanned with OKEN Scanner

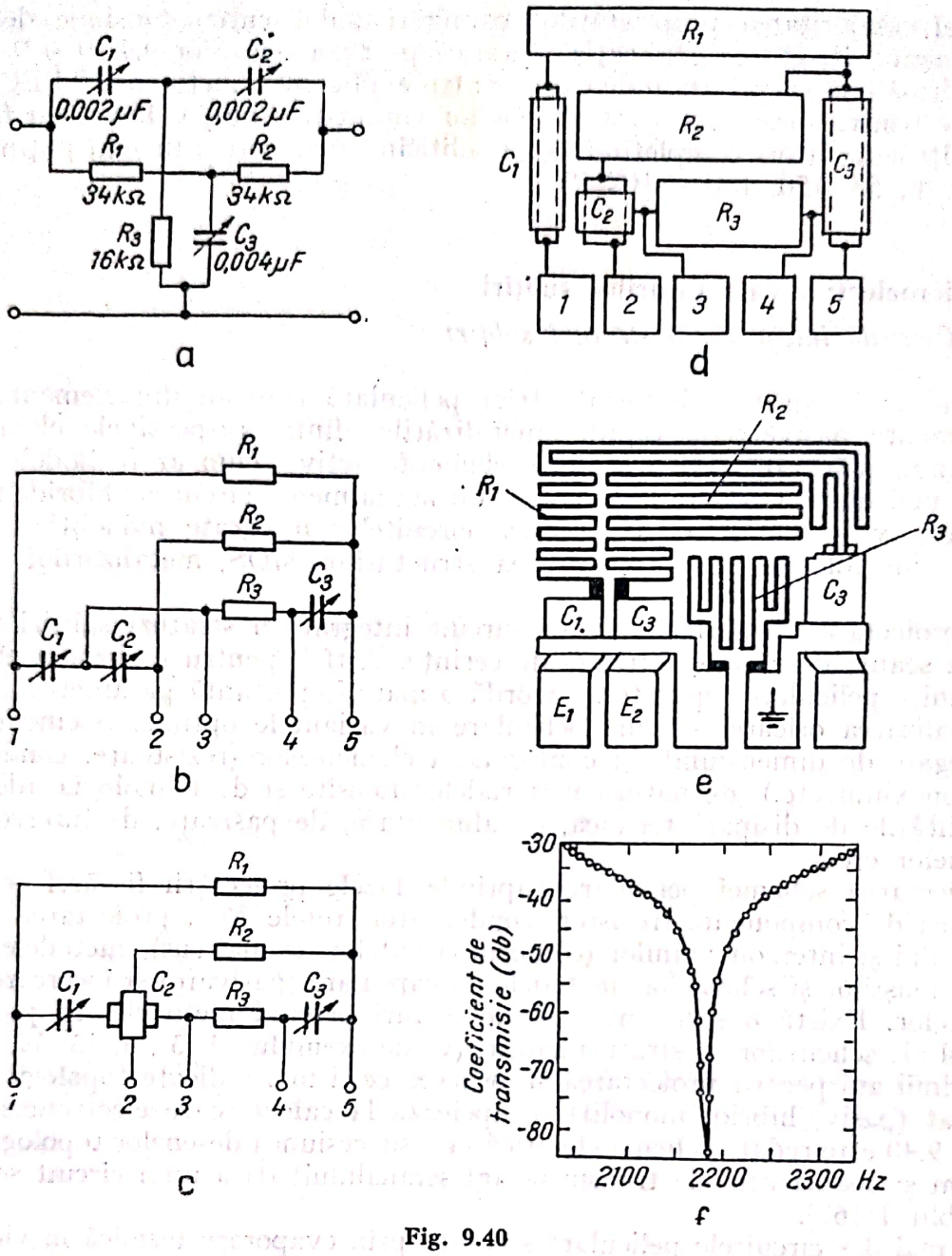


Fig. 9.40

Diferitele etape ale realizării microschemelor cu straturi subțiri au fost analizate în paragrafele și capitolele anterioare. Astfel măștile de diferite tipuri, suporți etc. au fost tratate în primul capitol iar metodele de obținere a rezistoarelor, condensatoarelor și a elementelor peliculare active au fost analizate în §§ 9.2—9.4. Similar se depun și conductorii pentru interconexiuni, metalizările pentru contacte, peliculele dielectrice de izolare și pasivare, precum și alte elemente caracteristice schemelor integrate peliculare, cum sînt microinductanțele, elemente variabile etc. Astfel, în figura 9.41, a se dau unele scheme topologice de realizare a microinductanțelor cu straturi subțiri folosite în circuitele convenționale, iar în figura 9.41, b sînt redate unele configurații de microinductanțe peliculare destinate frecvențelor ultraînalte [5]. Principalul dezavantaj al acestor microinductanțe îl constituie valoarea mică a inductanței (10÷100 μH). Valoarea nominală a inductanțelor

Scanned with OKEN Scanner

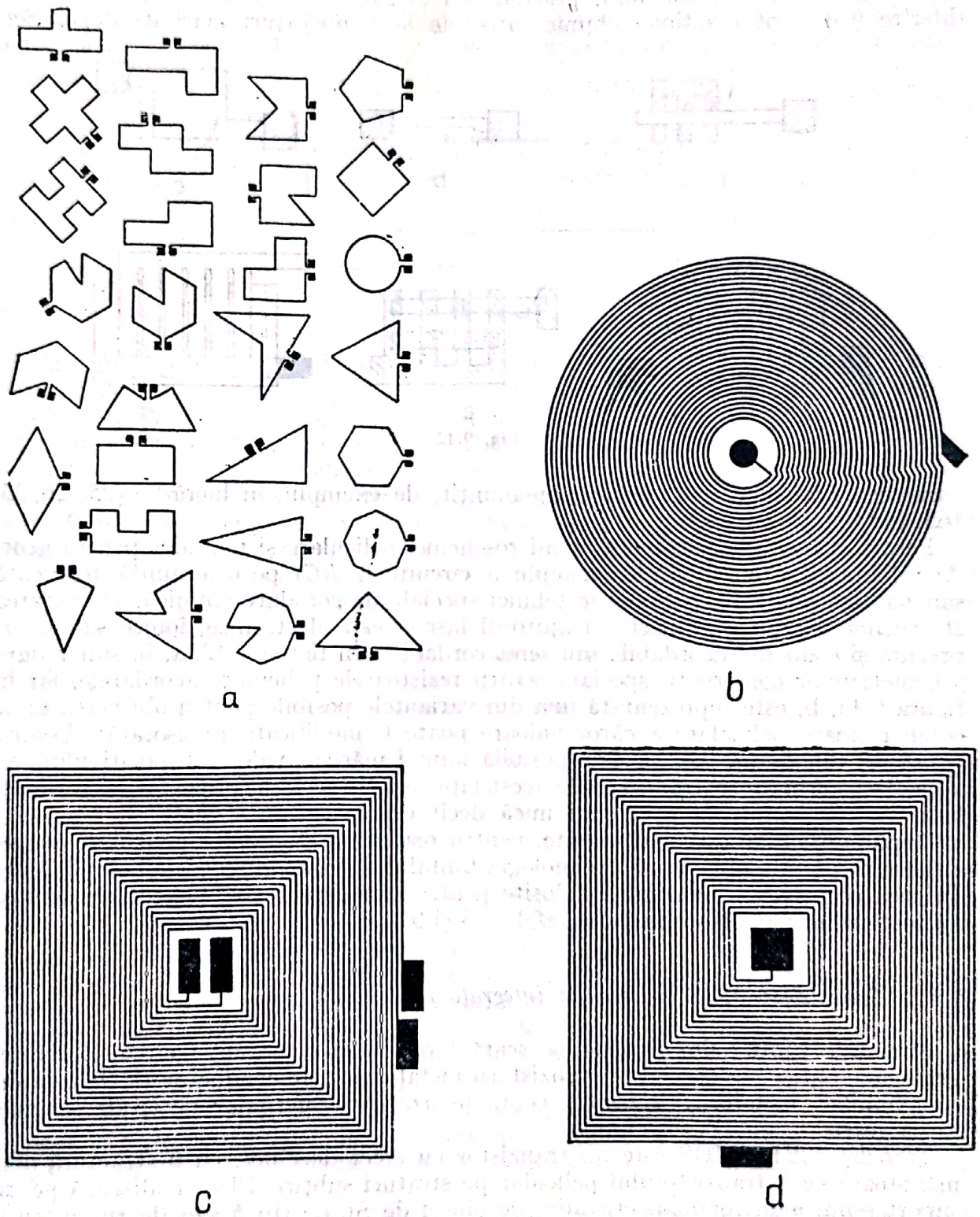


Fig. 9.41

Scanned with OKEN Scanner

peliculare poate creşte pînă la cîţiva mH prin depunerea unor pelicule feromagnetice peste microinductanţa peliculară, de care este separată printr-un strat foarte subţire de izolator (SiO_2). O atenţie deosebită trebuie acordată regiunilor de intersectare a diferitelor conexiuni, precum şi regiunilor de contacte între materiale diferite (care pot reacţiona chimic între ele la temperaturi mari de depunere),

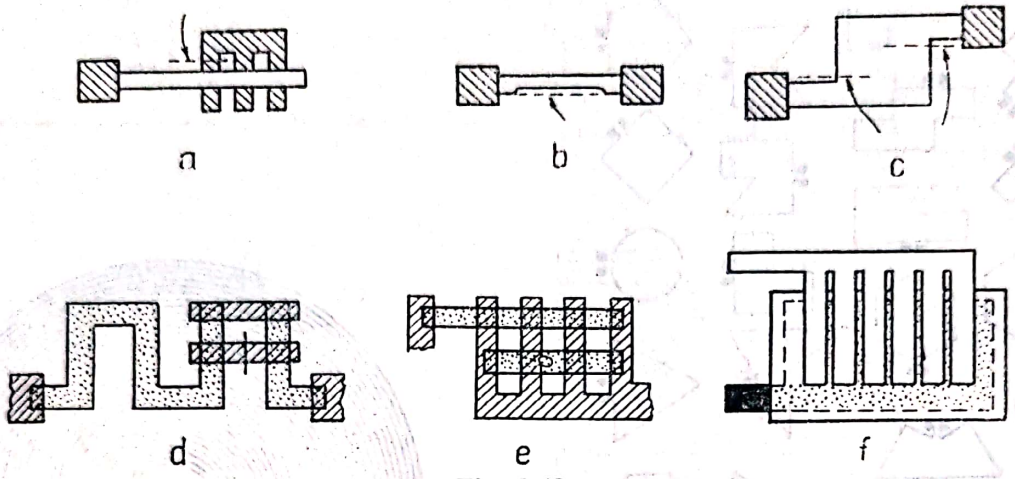


Fig. 9.42

asemenea probleme sînt tratate amănunţit, de exemplu, în lucrările [25, 26, 33, 165, 168].

Pentru corectarea parametrilor microschemei peliculare şi mai ales pentru acordarea anumitor circuite (de exemplu a circuitelor *RC*) pe o anumită frecvenţă sau valoare nominală se folosesc tehnici speciale de corodare chimică, prelucrarea straturilor depuse (decupări) cu ajutorul fasciculelor electronice, ionice sau laser, precum şi elemente acordabile sau semiacordabile. În figura 9.42, a, b, sînt redate schemele unor construcţii speciale pentru rezistoarele peliculare acordabile, iar în figura 9.43, b, este reprezentată una din variantele posibile pentru obţinerea unor condensatoare peliculare a căror valoare poate fi modificată (micşorată). Pentru rezistorul din figura 9.42, a este posibilă numai mărirea valorii dispozitivului, de aceea la proiectare se are în vedere acest fapt, rezistorul fiind proiectat (şi realizat) la o valoare nominală ceva mai mică decît cea necesară.

După cum s-a arătat mai înainte, pentru realizarea circuitelor peliculare pasive o mare răspîndire a căpătat-o tehnologia tantalului şi bioxidului de siliciu [3, 169]. În ceea ce priveşte materialele folosite pentru elemente active peliculare, acestea au fost pe larg analizate în paragrafele 9.3 şi 9.4

9.5.2. *Tranzistori MOS şi circuite integrate monolitice*

Straturile subţiri sînt folosite pe scară largă şi în construcţia circuitelor integrate monolitice, în special la tranzistorii metal-oxid-semiconductor (MOS), interconexiunilor, metalizărilor pentru contacte, izolarea diferitelor părţi ale schemei şi pasivare.

Tranzistorul tip MOS este un tranzistor cu efect de cîmp, cu o structură asemănătoare cu a tranzistorului pelicular pe straturi subţiri. El se realizează pe un suport semiconductor monocristalin, de obicei de Si, de tip p sau de tip n, cu o rezistivitate de ordinul a $1 \div 10\ \Omega \cdot$ cm. Pe acest suport monocristalin, cu ajutorul unor măşti speciale, se difuzează impurităţi donoare sau acceptoare care

Scanned with OKEN Scanner

transformă local substratul respectiv într-o regiune de tip n, respectiv p, formînd joncțiunile p—n ale sursei și drenei.

În cele ce urmează, se consideră că substratul inițial este de tip p. Sursa și drena vor fi în acest caz semiconductori de tip n, puternic dopați ($10^{18} \div 10^{20}$ atomi/cm^3). Peste regiunile sursei și drenei se depun, prin evaporare în vid, contacte metalice care formează electrozii exteriori ai sursei și, respectiv, drenei (fig. 9.43). Distanța

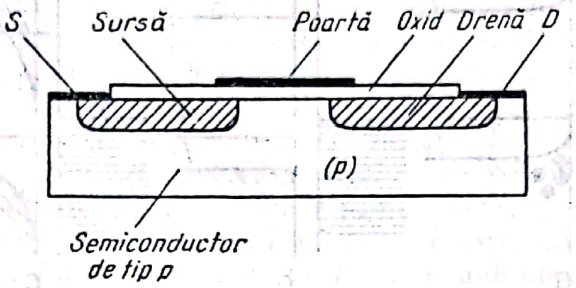


Fig. 9.43

dintre sursă și drenă este de aproximativ 5,0 μ la un tranzistor destinat ca amplificator de tensiune și 25 $\div$ 50 μ pentru tranzistorii folosiți drept rezistențe de sarcină [11]. Pe suprafața semiconductorului, dintre sursă și drenă, se depune un strat dielectric de SiO, gros de 700 $\div$ 2500 Å. Pe acest strat dielectric se depune o poartă metalică care trebuie să acopere semiconductorul de tip p dintre sursă și drenă. Apare astfel structura metal (poartă) — oxid (SiO) — semiconductor, sau MOS. Prin potențialul aplicat ei, poarta are rolul de a controla sarcina spațială dintre sursă și drenă, influențînd în acest fel curentul de drenă.

Presupunînd că metalul din care este făcută poarta are lucrul de extracție mai mare decît al semiconductorului, în urma realizării contactului metal-semiconductor (prin intermediul dielectricului) nivelele energetice ale semiconductorului de tip p se vor curba în sus (fig. 9.45, a), iar în stratul superficial al semiconductorului va avea loc o acumulare de goluri. În plus, existența stărilor cuantice de suprafață [170, 171] va influența asupra variației sarcinii spațiale, la tensiuni de frecvență ridicată aplicate pe poartă. Aceste două cauze determină în esență potențialul de suprafață Ψ_s. Dacă stările de suprafață sînt pozitive (în funcție de natura semiconductorului) și pe poartă se aplică un potențial pozitiv, acest potențial va atrage electronii din masa semiconductorului p, în care aceștia sînt purtători minoritari. Electronii vor ocupa stările de suprafață (trape) pozitive sau se vor recombina cu golurile din această regiune, ducînd la anihilarea sarcinii pozitive de suprafață pe măsură ce crește potențialul pozitiv al porții. Valoarea tensiunii de poartă pentru care are loc această anihilare se numește tensiune de prag, V_{prag} [174]. Nivelele energetice vor avea aspectul arătat în figura 9.45, b, adică nu sînt curbate. Mărind în continuare tensiunea de poartă peste valoarea de prag V_p, electronii din semiconductor vor fi atrași spre interfața metal-semiconductor. În această regiune va avea loc o acumulare de electroni care duce la apariția unui strat de inversiune. Stările energetice ale semiconductorului se vor curba în jos (fig. 9.44, c), iar pe o anumită adîncime L_D *(lungime Debye)*, semiconductorul devine de tip n, în care purtătorii majoritari sînt electronii (fig. 9. 44, c). În regiunea din semiconductor, imediat vecină stratului de inversiune de lățime L_D, va avea loc o sărăcire accentuată de electroni (regiunea punctată din fig. 9.45, a).

[11] În tehnica actuală a circuitelor integrate de tip MOS se preferă fabricarea rezistențelor prin această metodă, întrucît tot circuitul complex se realizează în cadrul aceluiași proces tehnologic [163, 171, 172].

Scanned with OKEN Scanner

Aplicînd un potențial pozitiv drenei și legînd sursa la masă, prin regiunile semiconductoare de tip n — formate din sursă, stratul de inversiune și drenă — începe să circule un curent de purtători majoritari, de electroni. Pentru o tensiune de poartă constantă, mărind tensiunea de drenă, curentul de electroni variază — după cum se va arăta analitic mai departe — după o lege pătratică. De la o anumită

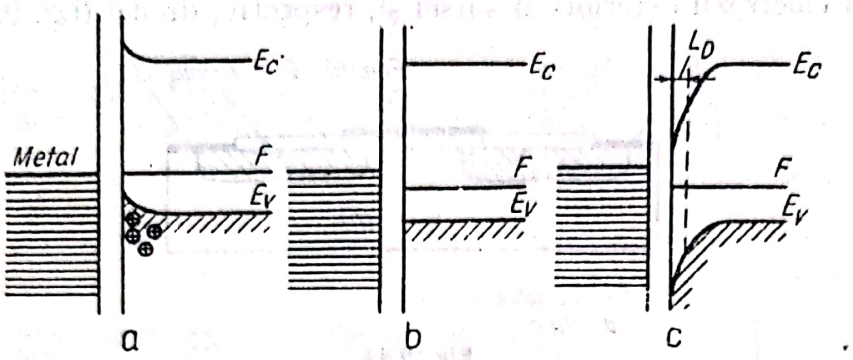


Fig. 9.44

valoare a tensiunii de drenă curentul devine constant. Acest fapt se poate explica în felul următor: curentul de drenă duce la o cădere de tensiune V_s de-a lungul canalului, a cărei polaritate este de sens contrar tensiunii aplicate pe poartă. Astfel, în apropierea drenei, potențialul pozitiv mare pe drenă duce la anularea

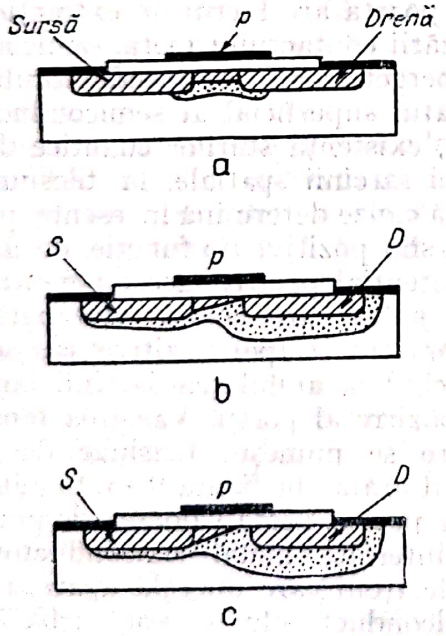


Fig. 9.45

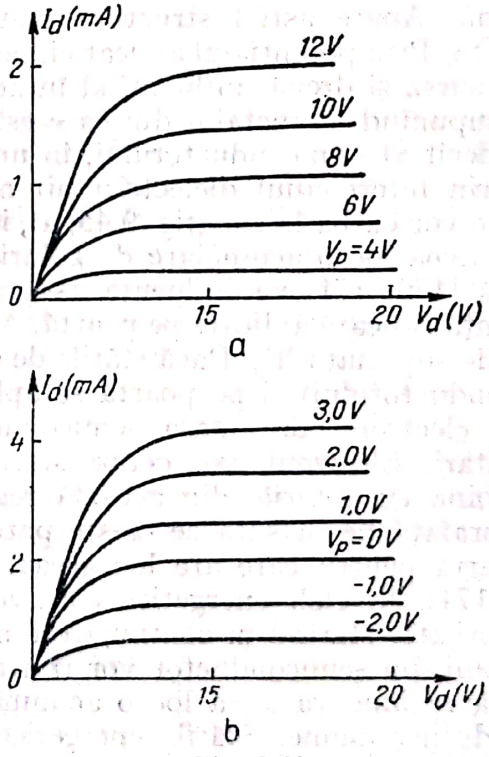


Fig. 9.46

parțială a potențialului pozitiv al porții și ca atare stratul de inversiune se îngustează căpătînd forma unei pene (fig. 9.45, b). Mărind în continuare potențialul drenei, pentru o anumită valoare, stratul de inversiune se poate întrerupe și, ca atare, curentul de electroni de la sursă la drenă se anulează (fig. 9. 45, c). Acest mod de funcționare a tranzistorului MOS este ilustrat de caracteristicile de tip pentodă din figura 9,46, a.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru anumiți tranzistori MOS, în funcție de doparea semiconductorului, s-au constatat experimental caracteristici de tipul sărăcire-îmbogățire, exact ca la TPEC [123, 124], (fig. 9.46, b). În cele ce urmează va fi descris numai modul de funcționare a tranzistorilor MOS, ilustrat de caracteristicile din figura 9.45, a.

Din cauza naturii necunoscute a stărilor de suprafață, la analiza cantitativă a fenomenelor care au loc în tranzistorul MOS se presupune mai întîi inexistența acestor stări. În acest caz, caracteristicile curent-tensiune, obținute pe cale teoretică, diferă de caracteristicile reale; compararea caracteristicilor teoretice (în ipoteza absenței stărilor de suprafață) cu cele experimentale constituie actualmente o metodă eficace de studiu a stărilor de suprafață dintre sursă și drenă.

În cele ce urmează vor fi date, după Ihantola și Moll [175], principalele etape de calcul al caracteristicilor tranzistorilor MOS.

În figura 9.47 se reprezintă schema tranzistorului MOS, dimensiunile comparative ale diferitelor elemente ale dispozitivului, precum și sistemul de coordonate în care se efectuează calculele. La suprafața regiunii semiconductoare de tip n, cuprinsă între sursă și drenă, se aplică dinspre poartă un cîmp electric de intensitate E_s, determinat de diferența dintre tensiunea de poartă V_p și tensiunea V_s (existentă la suprafața semiconductorului datorită tensiunii de drenă) și de permitivitățile respective ε_d și ε_s ale dielectricului și semiconductorului. Notînd cu Q_I sarcina electrică din stratul de inversiune și cu Q_{II} sarcina din regiunea de sărăcire se pot scrie egalitățile

$$\varepsilon_s E_s = \varepsilon_d E_d = -(Q_I + Q_{II}), \qquad 9.5.1$$

unde E_d este cîmpul care străbate dielectricul.

Conductanța de suprafață (din canal) G este dată de produsul dintre mobilitatea de drift μ_n a electronilor în stratul de suprafață (canal) și sarcina electrică din acest strat de inversiune,

$$G = \mu_n Q_I, \qquad 9.5.2$$

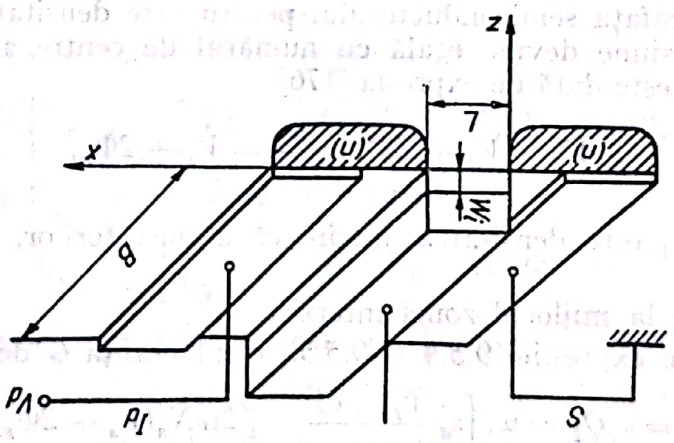


Fig. 9.47

sau, ținînd seama de 9.5.1 și de figura 9.48,

$$G = \mu_n[\varepsilon_d(V_p - V_s)/w_i + Q_{II}]. \qquad 9.5.3$$

S-a arătat că pentru a obține un canal de conducție pentru electroni trebuie depășit un anumit prag de tensiune. Acest lucru justifică de ce la începutul caracteristicilor (pentru I_d, V_d mici) tensiunea aplicată pe poartă V_p este mai mare

Scanned with OKEN Scanner

decît tensiunea drenei V_d. Din cauza că V_d și, în consecință, V_s sînt mici, ele nu au o influență semnificativă asupra rezistivității canalului. Ca urmare, rezistivitatea canalului este constantă pe toată lungimea L dintre sursă și drenă, distribuția potențialului de-a lungul canalului este liniară, și deci la începutul caracteristicilor curent-tensiune curentul I_d depinde liniar de tensiunea V_d (fig. 9.47, a).

Mărind în continuare tensiunea V_d, V_s va începe să aibă o influență mai accentuată asupra mobilității electronilor din canal. Totuși, atîta timp cît sarcina totală Q_I din regiunea stratului de inversiune este mai mare decît sarcina Q_{II} din regiunea de sărăcire, situația este similară condițiilor liniare, iar creșterea potențialului V_d provoacă doar o ușoară curbare a caracteristicilor.

Potențialul V_s depinde de V_d și prin felul în care V_d se repartizează de-a lungul semiconductorului. Aproape de sursă $V_s \approx 0$, pe cînd aproape de drenă își atinge valoarea sa maximă. În cazul cînd V_d are o valoare mai mare decît V_p, potențialul V_s nu mai variază liniar de la sursă la drenă, ci după o lege oarecare. Atunci și mobilitatea purtătorilor de sarcină din canal va fi influențată corespunzător.

Mărind în continuare valoarea potențialului V_d pînă cînd V_s devine atît de mare încît Q_I capătă o valoare comparabilă cu Q_{II}, în apropiere de sursă vor fi mai mulți electroni decît în apropiere de drenă; în acest caz conductibilitatea canalului variază abrupt de la sursă la drenă și, în consecință, distribuția tensiunii de suprafață V_s va avea un gradient mare de la sursă la drenă. Ca atare, mobilitatea μ_n a electronilor variază mult de-a lungul axei ox corespunzător variațiilor lui V_s, iar pentru conductanța G se vor obține diverse soluții corespunzătoare diferitelor expresii ale mobilităților.

După cum s-a arătat în lucrarea [176], stratul de inversiune este totdeauna mult mai subțire decît regiunea sărăcită în purtători. Ținînd seama de acest fapt, sarcina din regiunea de sărăcire poate fi aproximată de expresia (vezi [176])

$$Q_{II} = \sqrt{2\varepsilon N_a V_1 e}, \qquad 9.5.4$$

unde e este sarcina electronului, N_a concentrația acceptorilor, V_1 valoarea potențialului de la suprafața semiconductorului pentru care densitatea electronilor din regiunea de inversiune devine egală cu numărul de centre acceptoare ionizate, N_a^+; tensiunea V_1 este dată de expresia [176]

$$V_1 = V_s + 2\beta^{-1} \ln \frac{N_a}{n_i} = V_s + 2\Phi_F, \qquad 9.5.5$$

unde $\beta = \frac{e}{k_B T}$, n_i este densitatea intrinsecă a purtătorilor, iar Φ_F potențialul Fermi măsurat de la mijlocul zonei interzise.

Ținînd seama de expresiile 9.5.4 și 9.5.5., conductanța G devine

$$G = \mu_n Q_I = \mu_n \left[\varepsilon_d \frac{V_p - V_s}{w_i} - \sqrt{2\varepsilon e N_a (V_s + 2\Phi_F)} \right]. \qquad 9.5.6$$

În relația 9.5.6 s-a luat Q_{II} cu semnul minus, deoarece sarcinile din cele două straturi sînt de semn contrar (electroni și ioni pozitivi).

Tensiunea de suprafață V_s, care apare datorită aplicării tensiunii V_s pe drenă, este determinată de curentul de drenă I_d și de rezistența canalului pe unitatea de lungime, r,

$$V_s = \int_0^x I_d r \, dx. \qquad 9.5.7$$

Scanned with OKEN Scanner

Rezistența pe unitatea de lungime este dată de ecuația

$$r = [GB]^{-1}, \tag{9.5.8}$$

sau, înlocuind pe G din 9.5.6,

$$r = \left\{ B\mu_n \left[\varepsilon_d \frac{V_p - V_s}{w_i} - \sqrt{2\varepsilon e N_a (V_s + 2\Phi_F)} \right] \right\}^{-1}, \tag{9.5.9}$$

B fiind lățimea tranzistorului (fig. 9.4.8).

Diferențiind relația 9.5.7 și folosind ecuația 9.5.9 se obține

$$dV_s = I_d \left\{ B\mu_n \varepsilon_d \left[\frac{V_p - V_s}{w_i} - 2\sqrt{\varepsilon e N_a (V_s + 2\Phi_F)} \right] \right\}^{-1}, \tag{9.5.10}$$

sau

$$dV_s \left[V_p - V_s - \frac{w_i}{\varepsilon_d} \sqrt{2e\varepsilon N_a (V_s + 2\Phi_F)} \right] = \frac{I_d w_i}{\mu_n \varepsilon_d B}. \tag{9.5.11}$$

Ținînd seama de condițiile la limită

la sursă, pentru $x = 0 \rightarrow V_s = 0$,

la drenă, pentru $x = L \rightarrow V_s = V_d$,

L fiind lungimea canalului (fig. 9.48), prin integrarea relației 9.5.11 se obține

$$V_p \int_0^L dV_p - \frac{1}{2} \int_0^L d(V_s)^2 - \int_0^L \frac{w_i}{\varepsilon_d} \sqrt{2e\varepsilon N_a (V_s + 2\Phi_F)}\, dV_s = \frac{I_d w_i}{\mu_n \varepsilon_d B} \int_0^L dx, \tag{9.5.12}$$

sau

$$V_p V_d - \frac{1}{2} V_d^2 - \boldsymbol{K} \frac{2}{3} [(V_d + 2\Phi_F)^{3/2} - (2\Phi_F)^{3/2}] = \frac{w_i I_d}{\mu_n \varepsilon_d B} L, \tag{9.5.13}$$

unde cu $\boldsymbol{K}$ s-a notat expresia

$$\boldsymbol{K} = \frac{w_i}{\varepsilon_d} \sqrt{2\varepsilon_d e N_a}. \tag{9.5.14}$$

Din formula 9.5.13 se poate scoate expresia lui I_d

$$I_d = \frac{\mu_n \varepsilon_d}{Lw} \left\{ V_p V_d - \frac{1}{2} V_d^2 - \frac{2}{3} \boldsymbol{K} [(V_d + 2\Phi_F)^{3/2} - (2\Phi_F)^{3/2}] \right\}. \tag{9.5.15}$$

Conductanța pentru $V_d \approx 0$ este dată de relația

$$G_0 = \left. \frac{\partial I_d}{\partial V_d} \right|_{V_d \approx 0} = \frac{\mu_n \varepsilon_d}{L w_i} [V_p - \boldsymbol{K}(2\Phi_F)^{1/2}] \tag{9.5.16}$$

Din această expresie se poate afla tensiunea de prag

$$V_{p_0} = \boldsymbol{K}(2\Phi_F)^{1/2}, \tag{9.5.17}$$

adică tensiunea necesară a fi aplicată electrodului-poartă pentru a anula tensiunea de la suprafața semiconductorului.

Pentru a obține *panta (conductanța mutuală)* g_m, se derivează ecuația 9.5.15 în raport cu V_p

$$g_m = \frac{\partial I_d}{\partial V_p} = \mu_n \varepsilon_d \frac{B V_d}{L w_i}, \tag{9.5.18}$$

adică o expresie identică cu cea găsită de Weimer [124] pentru TPEC (v. formula 9.4.16).

Scanned with OKEN Scanner

Cînd, datorită creşterii tensiunii de drenă V_d, tensiunea V_s atinge, lîngă drenă, o valoare egală cu V_p, sarcina spaţială mobilă scade foarte mult şi devine comparabilă cu sarcina din regiunea de sărăcire; la întreruperea curentului sursă-drenă, conductanţa se anulează şi, ca atare, din expresia 9.5.6 se obţine valoarea tensiunii V_s pentru care se întrerupe caracteristica curent-tensiune. Într-adevăr, din 9.5.6 rezultă

$$\frac{\varepsilon_d(V_p - V_s)}{w_i} - \sqrt{2e\varepsilon N_a(V_s + 2\Phi_F)} = 0. \qquad 9.5.19$$

Folosind notaţia 9.5.14 se poate scrie

$$V_p - V_s - K\sqrt{(V_s + 2\Phi_F)} = 0.$$

Prin ridicare la pătrat se obţine o ecuaţie de gradul II în V_s a cărei soluţie este

$$V_s = V_{p_0} = V_p + \frac{K^2}{2} - \sqrt{V_p K^2 + \frac{K^2}{4} + 2K^2\Phi_F} \simeq V_p - K\sqrt{V_p}. \qquad 9.5.20$$

Curentul de drenă din ecuaţia 9.5.15 atinge valoarea sa maximă (înainte de a se întrerupe) pentru $V_d = V_{p_0}$, dat de ecuaţia 9.5.20. Tensiunea corespunzătoare acestui punct se numeşte tensiune de saturaţie [12].

Schema echivalentă a tranzistorului MOS este arătată în figura 9.48. Tranzistorul MOS poate fi considerat practic un amplificator ideal cu o rezistenţă de intrare infinită şi cu un generator de curent la ieşire [178]. *Conductanţa de intrare* G_i se datoreşte pierderilor în stratul subţire de izolator şi, pentru un dielectric bun, poate fi neglijabil de mică. Capacitatea de intrare poate fi calculată după formula cunoscută $C_{int} = \frac{\partial Q}{\partial V_p}$, în care Q este sarcina din canal. Această capacitate scade cu creşterea tensiunii de drenă. O astfel de dependenţă se poate explica fizic prin faptul că pe măsură ce creşte tensiunea V_d, apropiindu-se de saturaţie, forma

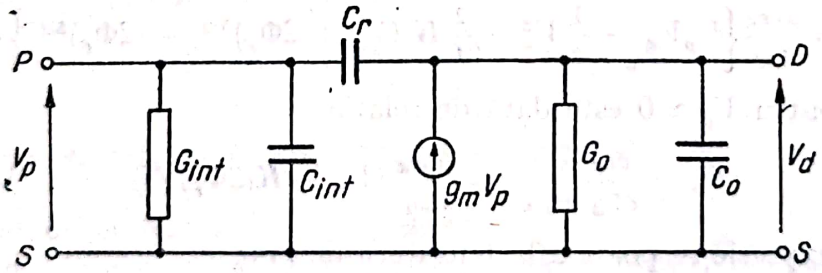


Fig. 9.48

suprafeţei de potenţial dintre sursă şi drenă se schimbă radical şi continuu (v. fig. 9.46, b). Pe de altă parte, nu toate liniile de cîmp se termină în purtători mobili. În practică, se constată că valoarea capacităţii de intrare este mai mare decît cea găsită prin calcule, datorită faptului că atît stratul dielectric, cît şi electrodul-poartă se extind parţial peste sursă şi drenă. Acest lucru contribuie şi la apariţia unei capacităţi de reacţie C_r (fig. 9.49).

[12] O metodă asemănătoare de calcul al caracteristicilor tranzistorilor MOS a fost utilizată nu de mult Gaetzberger [177] folosind un calculator electronic.

Scanned with OKEN Scanner

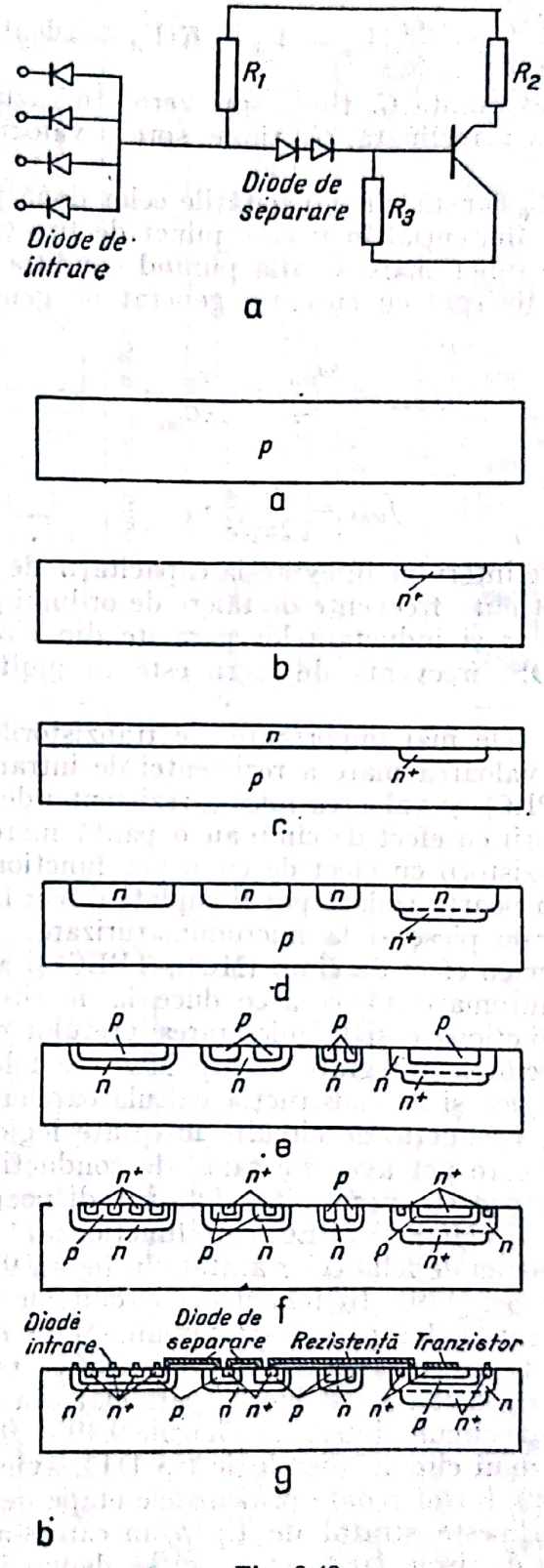

R1
R2
R3
Diode de separare
Diode de intrare
a
p
a
n+
b
n
p
n+
c
n
n
n
n
p
n+
d
p
p
p
p
n
n
n
n
n+
e
n+
n+
p
n+
p
n
p
n
n
p
n+
n
f
Diodă intrare
Diode de separare
Rezistență
Tranzistor
n
n+
p
n
n+
p
n
n+
p
n+
n
g
b

Fig. 9.49

Conductanța de ieșire G_0 poate fi calculată diferențiind formula 9.5.15 în raport cu V_d (v. și 9.5.16),

$$G_0 = \frac{\partial I_d}{\partial V_d} = \frac{\mu_n \varepsilon_d}{L w_t} [V_p - V_d - K(V_d + 2\Phi_B)^{1/2}]. \qquad 9.5.21$$

Cînd $V_d = V_{d(sat)}$, conductanța G_0 tinde spre zero. În cazul caracteristicilor cu regiunea de saturație puțin înclinată, G_0 tinde spre o valoare finită atunci cînd $V_d = V_{d(sat)}$.

Capacitatea de ieșire C_0 constă din capacitățile celor două joncțiuni p—n legate în serie și se calculează diferențial în fiecare punct de funcționare.

Frecvența maximă de funcționare se află punînd condiția ca curentul prin capacitatea de intrare să fie egal cu curentul generat de generatorul de curent al tranzistorului,

$$f_{max} = \frac{\omega_{max}}{2\pi} = \frac{g_m}{2\pi C_{int}}, \qquad 9.5.22$$

sau

$$f_{max} = \frac{\mu_n V_d}{2\pi\gamma L^2}, \qquad 9.5.23$$

γ fiind un parametru care intervine în expresia capacității de intrare [175]. Pentru unele exemplare s-au obținut frecvențe de tăiere de ordinul gigaherților. În practică, datorită capacităților și inductanțelor parazite din circuitele în care funcționează tranzistorii MOS, frecvența de lucru este cu mult mai mică (zeci sau sute de MHz).

Dintre caracteristicile cele mai importante ale tranzistorilor cu efect de cîmp merită să fie subliniate valoarea mare a rezistenței de intrare a tranzistorilor cu poartă izolată (MOS, TPEC), și valoarea mică a rezistenței de ieșire. În plus, după cum s-a arătat, tranzistorii cu efect de cîmp au o pantă mare și un coeficient de amplificare ridicat. Tranzistorii cu efect de cîmp pot funcționa la frecvențe mari (sute de MHz), iar cei cu poartă izolată pot fi cuplați direct între ei, ceea ce duce la reducerea numărului de piese și la microminiaturizare.

Obținerea tranzistorilor cu efect de cîmp (MOS, TPEC) și a circuitelor integrate MOS poate fi complet automatizată, ceea ce duce la mărirea productivității, la mărirea siguranței în funcționare și la micșorarea prețului de cost al schemelor (integrate) obținute. Circuitele integrate de tip MOS se folosesc foarte mult la construcția circuitelor logice și la construcția calculatoarelor electronice. Actualmente, aproape întreaga producție de circuite integrate logice este construită cu dispozitive de tip MOS, care pot avea fie canal de conductibilitate de tip n, fie de tip p, eliminînd prin aceasta necesitatea folosirii dispozitivelor bipolare. Cu ajutorul tranzistorilor de tip MOS și TPEC, care funcționează în regim de sărăcire-îmbogățire și au caracteristici de felul celor arătate în figura 9.46, b, se pot realiza circuite logice cu trei valori [179]. În tehnologia circuitelor integrate monolitice, ca și în construcția tranzistorilor planaro-epitaxiali, MOS etc. se folosesc mult straturile subțiri epitaxiale, straturi pentru pasivare (SiO_2), precum și metalizările pentru interconexiuni și contacte. Acest lucru apare clar din următoarele exemple de obținere a două tipuri de circuite integrate (figurile 9.49 ÷ 9.51). În figura 9.49, a este reprezentată figura unui circuit micrologic tip DTL avînd funcțiunea NAND (ȘI-NU), iar în figura 9.49, b sînt redate principalele etape de obținere a microcircuitului [4]. În etapa c), peste stratul de tip p, în care s-a creat regiunea n, se depune epitaxial un strat de tip n, iar în etapa g) se depun interconexiunile (metalice) și contactele. În figura 9.50, a, b sînt redate etapele principale de obținere a circuitului integrat a cărui schemă este reprezentată în figura 9.50, c [181, 182].

Scanned with OKEN Scanner

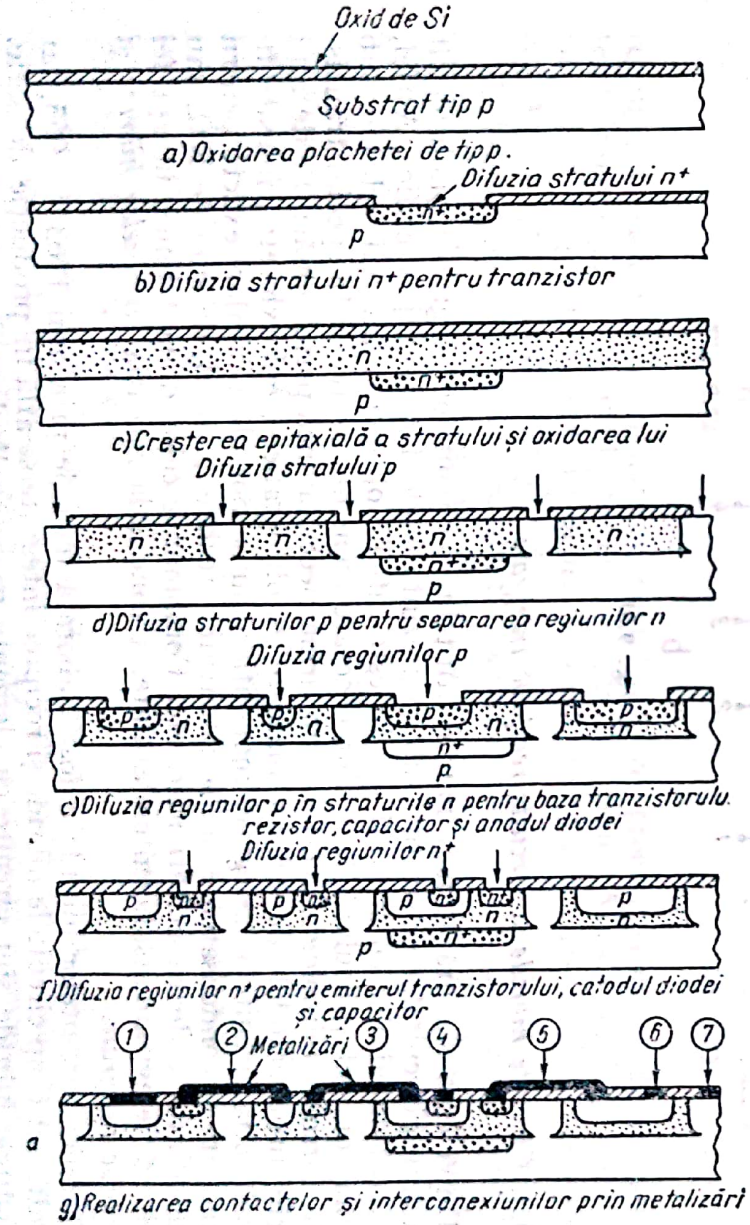
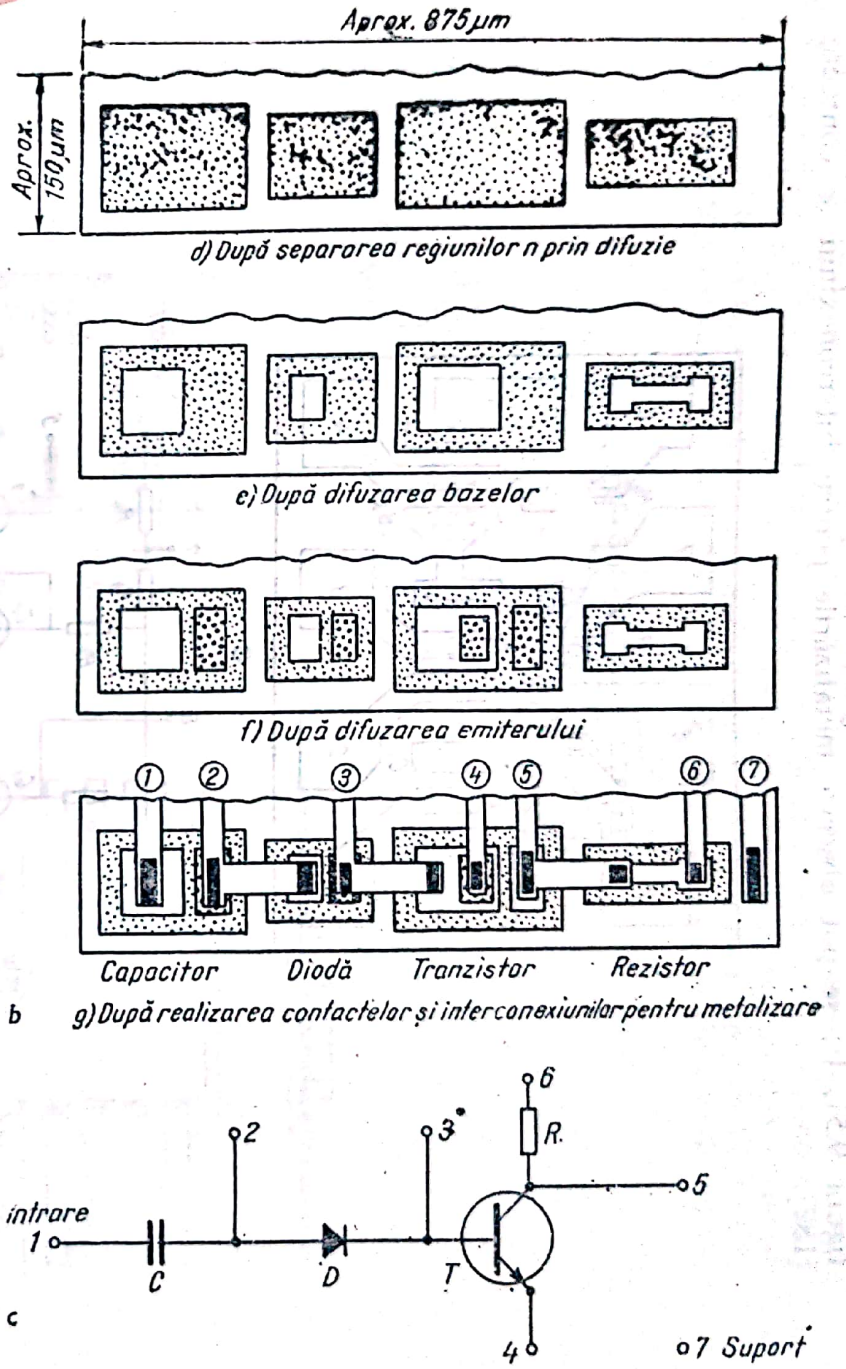

Oxid de Si
Substrat tip p
a) Oxidarea plachetei de tip p.
Difuzia stratului n+
b) Difuzia stratului n+ pentru tranzistor
c) Creșterea epitaxială a stratului și oxidarea lui
Difuzia stratului p
d) Difuzia straturilor p pentru separarea regiunilor n
Difuzia regiunilor p
c) Difuzia regiunilor p în straturile n pentru baza tranzistorului, rezistor, capacitor și anodul diodei
Difuzia regiunilor n+
f) Difuzia regiunilor n+ pentru emiterul tranzistorului, catodul diodei și capacitor
Metalizări
a
g) Realizarea contactelor și interconexiunilor prin metalizări

Fig. 9.50


Aprox. 875 μm
Aprox. 150 μm
d) După separarea regiunilor n prin difuzie
e) După difuzarea bazelor
f) După difuzarea emiterului
Capacitor
Diodă
Tranzistor
Rezistor
b
g) După realizarea contactelor și interconexiunilor pentru metalizare
intrare
R
C
D
T
c
7 Suport

În figura 9.51, este redată topologia părții superioare a circuitului integrat din figura 9.51, b; se pot observa metalizările pentru interconexiuni și contacte [182].

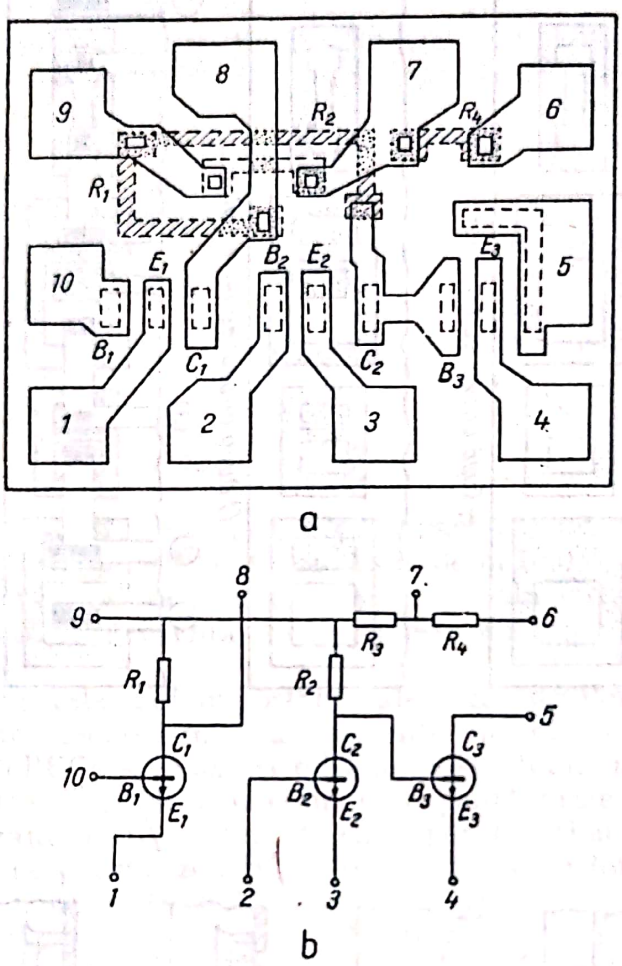


Fig. 9.51

9.5.3. *Circuite hibride și circuite reciproc integrate*

După cum s-a arătat mai înainte, atît tehnica circuitelor integrate monolitice cît și tehnica circuitelor cu straturi subțiri prezintă unele dezavantaje specifice. Astfel, în cazul circuitelor cu straturi subțiri este dificilă obținerea întregii scheme sub formă complet peliculară dacă sînt necesare elemente active și în special tranzistori, întrucît tehnologia acestora din urmă necesită încă perfecționări. Pe de altă parte, prin metodele de difuzie, mascare, fotolitografiere, epitaxie etc., folosite în construcția circuitelor integrate monolitice, nu se pot obține valori exacte pentru rezistențe și condensatoare, nu se pot realiza rezistențe mari, de sute de KΩ, sau condensatoare de capacități mari etc. Combinarea celor două tehnici, în așa fel încît să fie evitate insuficiențele arătate, a condus la apariția *circuitelor hibride* și *reciproc integrate*.

Tehnica circuitelor hibride a fost elaborată încă de prin anii 1963 ÷ 1965, iar în ultimul timp circuitele hibride și reciproc integrate se află în producție de serie. Circuitele hibride sînt circuite cu elemente pasive peliculare, la care se atașează

Scanned with OKEN Scanner

ulterior elemente active, cum ar fi diodele semiconductoare și tranzistorii. Elementele active atașate sînt de obicei fără corp protector metalic sau plastic, iar conectarea lor în circuitul hibrid se face prin metode de metalizare, termocompresie și sudură în locașuri special amenajate. În figura 9.52 este reprezentată schema electrică și harta topologică a unui circuit logic SAU-NU realizat în formă hibridă; pe schema topologică sînt indicate locurile unde vor fi încorporate elementele active,

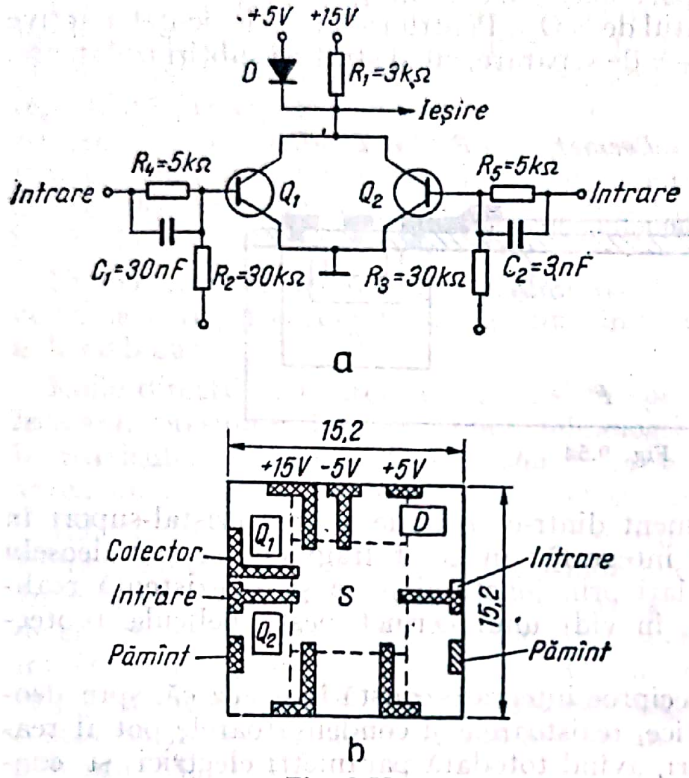


Fig. 9.52

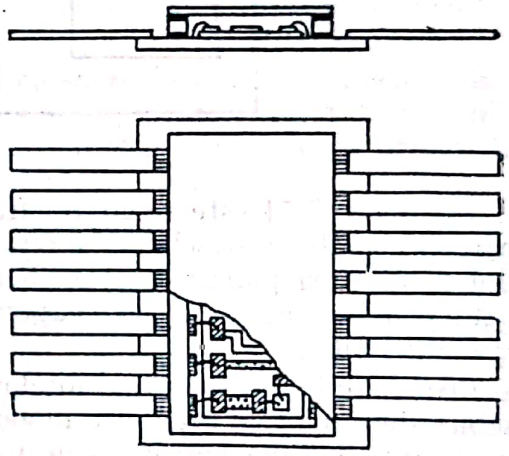


Fig. 9.53

regiunea în care vor fi realizate elementele pasive, precum și metalizările contactelor de ieșire [3, 5]. Circuitul hibrid reprezentat în figura 9.52 este realizat printr-un ciclu de 17 depuneri în vid. În figura 9.53 este reprezentat un mod de capsulare ermetică a unui circuit pelicular sau hibrid.

Pe lîngă schemele hibride cu straturi subțiri (sub 1 μ) se construiesc curent și circuite hibride cu straturi groase la care sînt atașate ulterior dispozitivele active; elementele pasive și conexiunile aferente schemei sînt realizate de obicei prin tehnici de „vopsire", adică de depunere a materialelor cu ajutorul pensulelor sau al pulverizării mecanice, mascării, fotolitografierii simpe sau duble etc.

Circuitele hibride au căpătat o largă răspîndire datorită dimensiunilor și a gradului mai mare de siguranță în funcționare în comparație cu schemele cu componente discrete; cu toate acestea, în regiunile de contactare a elementelor active pot apare multe defecțiuni; pe de altă parte, aplicarea acestei tehnici în sistemele cu un număr mare de componente nu este economică, din cauza numărului mare de conexiuni care trebuie efectuate, fapt care mărește prețul de cost și micșorează siguranța în funcționare.

Mult mai convenabilă, în comparație cu circuitele hibride, este așa-numita tehnică a sistemelor combinate sau, după cum a fost denumită de noi, tehnica *circuitelor reciproc integrate*. Denumirea este justificată prin aceea că asemenea circuite re-

prezintă o asociație dintre un circuit integrat monolitic și un circuit de elemente pasive depuse pe acesta.

În circuitele reciproc integrate, diodele, tranzistorii, precum și alte structuri proprii circuitelor integrate monolitice se realizează cu ajutorul tehnicilor planare, planaro-epitaxiale etc., în interiorul suportului activ care constituie în același timp și suportul întregii scheme. Rezistențele, condensatoarele și interconexiunile aferente se depun pe suprafața aceluiași suport activ, izolat în prealabil printr-un strat dielectric (în cazul Si, se folosește stratul de SiO_2). Pentru izolarea elementelor active între ele se folosesc atît joncțiunile p—n de separare, cît și straturi subțiri izolatoare.

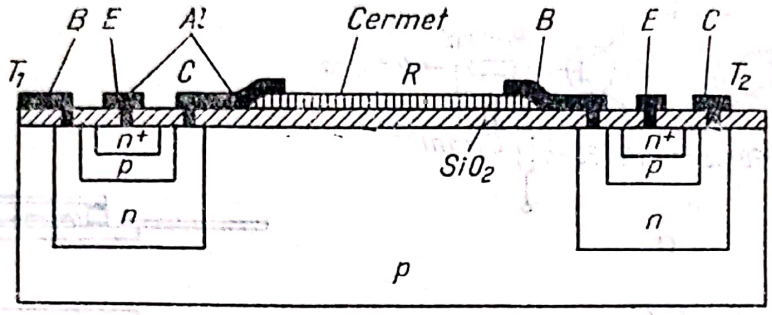


Fig. 9.54

În figura 9.54 este redat un fragment dintr-o secțiune a unui cristal-suport în care s-a realizat o schemă reciproc integrată; în acest fragment se pot deosebi doi tranzistori planaro-epitaxiali izolați prin joncțiuni p—n și o rezistență realizată prin depunerea (prin evaporare în vid) unui cermet peste pelicula protectoare de SiO_2.

Principalul avantaj al circuitelor reciproc integrate constă în aceea că, spre deosebire de circuitele integrate monolitice, rezistoarele și condensatoarele pot fi realizate într-o gamă mai largă de valori, avînd totodată parametri electrici și constructivi mult mai buni; este de menționat aici că respectivele elemente pasive au o mai bună caracteristică de frecvență, proprie dispozitivelor peliculare.

Realizarea rezistențelor în circuitele monolitice prin intermediul proceselor de difuzie prezintă dificultăți. În particular, nu se pot obține rezistențe de valori ridicate, deoarece materialul plăcuței de bază are o rezistivitate mică, impusă de tehnologia obținerii tranzistorilor și altor elemente active. Acesta este principalul dezavantaj al circuitelor integrate monolitice. După cum s-a văzut mai sus, prin tehnica circuitelor reciproc integrate această dificultate este înlăturată. Tehnologii speciale și în special tehnica *implantării ionice* permit să se obțină rezistențe de valori mari (v. paragraful următor).

Alte avantaje ale circuitelor reciproc integrate rezidă în faptul că există o mai mare libertate în alegerea materialelor folosite pentru elementele pasive, deci posibilitatea alegerii unor parametri electrici (și constructivi) ai acestor elemente după necesitățile impuse de scopul urmărit. Folosind această tehnologie crește și gradul de integrare a sistemelor microelectronice, precum și siguranța în funcționare a schemelor. Este adevărat însă că pentru realizarea acestor circuite crește numărul de operații tehnologice (mai ales cînd este necesar să se realizeze și condensatoare), ceea ce mărește prețul de cost al schemei în comparație cu circuitele monolitice; avantajele enumerate sînt însă hotărîtoare în favoarea acestei tehnici, care în ultimii ani a căpătat o largă răspîndire mai ales în producția de circuite micrologice de consum redus.

Scanned with OKEN Scanner

9.5.4. *Noi direcții în microelectronică*

Pentru obținerea circuitelor și sistemelor microelectronice se folosesc diverse tehnologii a căror complexitate, impusă de complexitatea produselor fabricate, reprezintă stadiul cel mai avansat al științei și tehnicilor actuale din domeniul corpului solid, electronică, mecanică fină, metalurgie, optică etc.

Principalele tehnologii folosite în microelectronică, cum sînt tehnologiile straturilor subțiri, ale creșterilor epitaxiale, fotolitografiere, difuzie, tehnicile planare și planaro-epitaxiale, tehnologiile MOS, modul de abordare a *dispozitivelor funcționale* reprezintă principalele metode și căi de rezolvare a problemelor microelectronicii. Alegerea celor mai bune tehnologii a condus la noi metode de lucru în microelectronică, cum ar fi circuitele hibride și sistemele reciproc integrate care, împreună cu metodele optoelectronicii (v. capitolul 10), pot fi considerate ca tehnologii speciale în domeniul circuitelor integrate.

Evident, există încă multe posibilități de abordare a diferitelor tehnologii din ce în ce mai perfecționate, unele fiind încă în stadiul de laborator, altele urmînd a fi elaborate.

Noile direcții în microelectronică și în special *biomicroelectronica, electronica moleculară*, presupun folosirea unor tehnologii complexe, proprii acestor domenii; în particular, sistemele de *neuristori*[13] presupun tehnologii speciale pentru realizarea unor scheme cu foarte multe elemente (identice) specifice acestor sisteme.

Începînd cu anii 1967 — 1968, marile firme constructoare de circuite microelectronice au trecut la elaborarea așa-numitelor *scheme integrate mari* (Large-Scale Integration), caracterizate printr-un mare grad de integrare și cu un mare număr de componente [183 ÷ 185]. Specialiștii firmelor Honeywell și TRW numesc scheme integrate mari, acele sisteme integrate care permit realizarea, pe o plachetă cristalină, a nu mai puțin de 100 de scheme logice simple sau 500 de componente, ori o schemă integrată oarecare care are pe un cristal nu mai puțin de 1000 de componente [183, 184].

Această nouă tehnică în domeniul circuitelor integrate are mari perspective datorită avantajelor pe care le prezintă; în particular, prețul de cost scade mult datorită gradului mare de automatizare, facilitat de posibilitățile de realizare a sistemului integrat într-un singur proces tehnologic. Ca urmare a creșterii gradului de integrare, circuitele integrate mari (sau pe scară largă) sînt caracterizate prin consum mic și, ca atare, temperatura de lucru a schemei scade enorm (de la 180° la 10°C, de exemplu), ceea ce duce la mărirea siguranței de funcționare. În construcția circuitelor integrate mari (pe scară largă) straturile subțiri sînt folosite pentru realizarea regiunilor cu conductibilitate diferită (straturi epitaxiale), interconexiunilor, izolării și pasivării [6, 168].

Una din cele mai interesante și mai de perspectivă tehnologii în producția circuitelor integrate este cea a folosirii fasciculelor electronice, ionice și laser pentru fabricarea și controlul sistemelor microelectronice moderne [186, 187]. Astfel, noua tehnică a fasciculelor ionice, și anume *implantarea ionică*, permite un control riguros al obținerii joncțiunilor *p-n* și, spre deosebire de metodele de difuzie (termică), în dispozitivele realizate cu aceste tehnici, capacitățile parazite sînt reduse la minim, ceea ce mărește frecvența de lucru a dispozitivului. Aceste avantaje rezidă în aceea că prin reglarea parametrilor fasciculului ionic se poate regla adîncimea de dopare, se poate stabili riguros traiectul și configurația regiunilor active, se

[13] Dispozitive funcționale similare neuronului (vezi [6]).

Scanned with OKEN Scanner

pot efectua dopări succesive, dopări pe suprafețe micronice etc. Astfel, cu aceste tehnologii s-au obținut structuri bipolare cu lățimea bazei mai mică de 500 Å.

În principiu, implantarea ionică permite introducerea ionilor în orice material, precum și în straturi subțiri. Această problemă este rezolvată pentru Si și principalii săi dopanți, cum ar fi borul și fosforul [188]. S-au efectuat de asemenea cercetări cu GaAs, InAs, SiC și InSb [187]; s-a realizat implantarea ionilor de bor în diamant [189], s-a folosit bombardarea ionică în fabricarea bateriilor solare [190], în realizarea structurilor MOS [188, 191] etc.

Prin implantare ionică se pot dopa corespunzător porțiuni din circuite integrate în vederea obținerii rezistențelor de valori mari (peste 50 KΩ) care nu pot fi obținute prin procedee de difuzie obișnuite. Prin bombardarea suprafeței plachetei de Si cu ioni de oxigen sau azot se pot obține straturi dielectrice (izolatoare) din SiO_2 sau SI_3N_4, procesul avînd loc la temperatura camerei și fiind ușor controlabil în timp; aceste straturi izolatoare sînt de neînlocuit în realizarea circuitelor integrate, a circuitelor hibride sau reciproc integrate.

Bibliografie

1. L. HOLLAND, *Vacuum deposition of thin films*, Chapman and Hall, London, 1956.
2. V. V. SLUȚKAIA, *Tonkie plenki v tehnike sverhvîsokih ciastot*, Gosenergizdat, Moskva — Leningrad, 1962.
3. E. KEONJIAN (sub red.), *Microelectronics*, McGraw-Hill, New York, 1963.
4. L. HOLLAND (sub red.), *Thin film microelectronics*, Chapman and Hall, London, 1965.
5. A. B. ARENKOV, *Peceatnîe i plenocinîe elementî radioelektronoi apparaturî*, Energhia, Leningrad, 1971.
6. I. SPÎNULESCU, *Fizica tranzistorilor și principiile microminiaturizării*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1973.
7. K. D. LEAVER, B. N. CHAPMAN, *Thin Films*, Wykehan Publications, London, 1971.
8. V. V. DEMIN și al., *Plenocinîe mikroshemî i miniaturizația*, Kameniar, Lvov, 1972.
9. O. E. BODNARENKO și al., în *Mikroelectronika* (sub red. F. V. LUKIN). vol. *I*, Sovetskoe Radio, Moskva, 1967, p. 269.
10. M. BECKERMAN, R. E. THUN, *Vacuum Technology*, Pergamon Press, New York, 1961.
11. E. H. LAYER, H. R. OLSON, „Elec. Mfg.", *58*, 104 (1956).
12. N. C. MILLER, G. A. SHIRN, „Appl. Phys. Lett.", *10*, 86 (1967).
13. W. O. FREITAG, V. R. WEISS, „Res. Develop.", *44*, 164 (1967).
14. E. H. LAYER, „Proceedings of the National Electron Conference", *20*, 191 (1964).
15. W. J. OSTRANDER, C. W. LEWIS, *Transactions of the 8th National Vacuum Symposium*, Pergamon, Press, New York, 1961, p. 881.
16. A. DEVENY și al., „Thin Solid Films", *15*, 39 (1974).
17. R. E. DEAN, „J. Appl. Phys.", *35*, 2930 (1964).
18. L. HOLLAND, G. SIDDALL, „Vacuum", *3*, 375 (1953).
19. R. E. SCOTT, „J. Appl. Phys.", *39*, 2652 (1967).
20. A. ITTERBECK și al., „Appl. Sci. Res.", *2B*, 320 (1951).
21. L. I. MAISSEL, *Transactions of the 9th National Vacuum Symposium* MacMillan, London, 1962, p. 169.
22. K. L. CHOPRA, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill, New York, 1969.
23. K. L. CHOPRA și al., „Phil. Mag.", *16*, 261 (1967).
24. F. CIORĂSCU, I. SPÎNULESCU, C. POSTOLACHE, *Rezistențe peliculare de Ni-Cr.* (comunicare) Facultatea de Fizică, Univ. București, 1969.

Scanned with OKEN Scanner

25. R. K. WAITS, „Proc. IEEE", *59*, 1425 (1971).
26. P. M. HALL, „Proc. IEEE", *59*, 1418 (1971).
27. J. D. SPEIGHT, M. J. BILL, „Thin Solid Films", *15*, 325 (1973).
28. * * * *Abstracts of International Conference on Thin Films, Veneţia*, Elsevier Sequoia, Lausanne, 1972.
29. R. ILGENFRITZ, în *Microelectronic Technology*, (sub red. S. L. MARSHALL) Boston, Tehnical Publishers, Cambridge, Masyachusetts, 1967.
30. Th. C. REISSING, „Proc. IEEE", *59*, 1448 (1971).
31. W. J. R. SZEDON, W. J. TAKEI, „Proc. IEEE", *59*, 1434 (1971).
32. I. SPÎNULESCU, *Măsurări electrice şi electronice*, Univ. Bucureşti, I, II, 1971, 1972.
33. R. W. BERRY, P. M. HALL, M. T. HARRIS, *Thin Film Technology*, Van Nosrand Company, London, 1970.
34. N. K. IVANOV-ESIPOVICI, *Tehnologhia mikroshem*, Vîsşaia Şkola, Moskva, 1972.
35. F. CIORĂSCU, I. SPÎNULESCU, *Măsurări electrice şi electronice* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1973.
36. P. S. CASTRO, „Electrical Engineering", *4*, 535 (1961).
37. R. W. WYNDRUM, „IEEE Internation Convention Record", *13*, 90 (1965).
38. I. SPÎNULESCU, *Comunicare*, Facultatea de Fizică, Bucureşti, 1973.
39. B. S. DANILIN, *Vakuumnaia tehnika v proizvodstve integralnîh shem*, Energhia, Moskva, 1972.
40. P. P. LUFF, M. WHITE, „Thin Solid Films", *6*, 175 (1970).
41. U. KHANNA, V. K. SRIVASTAVA, „Thin Solid Films", *12*, S25 (1972).
42. V. M. VOLKOV, V. P. POPOV, V. K. STEPANENKO, *Mikrominiatiurn îe tranzistornîe usiliteli* Tehnika, Kiev, 1973.
43. W. M. KAUFMAN, S. J. GARRET, „IRE Trans. on Circuit Theory" *CT9*, 68, 1962.
44. ROY S. C. DUTTA, „IEEE Trans. on Circuit Theory", *6*, 11 (1964).
45. V. M. VOLKOV, V. POPOV, „Radiotehnika", *22*, 27 (1967).
46. T. M. AGAHANIAN, „Radiotehnika", *18*, 67 (1963).
47. F. A. LINDHOLM, V. V. HAPP, „J. Brit, IRE", *26*, 421 (1963).
48. P. S. KILMETOV ŞI AL. „Radiotehnika", *22*, 63 (1967).
49. E. G. MARKOSIAN, în *Mikroelektronika* (sub red. F. V. LUKIN), vol. *I*, Sovetskoe Radio, Moskva 1967.
50. E. B. MEHANŢEV şi al., în *Mikroelektronika* (sub red. F. V. LUKIN), vol. *2*. Sovetskoe Radio, Moskva, 1968, p. 220.
51. L. N. KOLESOV, M. F. PONOMAREV, în *Mikroelektronika* (sub red. F. V. LUKIN) vol. *1*, Moskva 1967, p. 348.
52. K. L. SU, „IEEE Trans. on Circuit Theory", *CT-11*, 158 (1968).
53. ROY S. C. DUTTA, „Proc. IEEE", *110*, 1764 (1964).
54. E. G. MARKOSIAN, în *Mikroelektronika*, (sub red. F. V. LUKIN) vol. *2*, Sovetskoe Radio, Moskva, 1968, p. 242.
55. G. V. PETROV, G. G. SMOLKO, în *Mikroelektronika* (sub red. F. V. LUKIN), v. *4*, Sovetskoe Radio, Moskva, 1971, p. 121.
56. A. G. ALEKSENKO, M. N. CESNOKOV, în *Mikroelektronika* (sub red. F. V. LUKIN), vol. *4*, Sovetskoe Radio, Moskva, 1971, p. 133.
57. M. I. ELINSON, *Vaprosî Plenocinoi Electroniki* (Culegere de articole), Sovetskoe Radio, Moskva, 1966, p. 145.
58. M. I. ELINSON, V. B. SANDOMIRSKI, Z. ABESOV, în *Vaprosî Plenocinoi Elektroniki* (Culegere de articole), Sovetskoe Radio, Moskva, 1966, p. 207.
59. I. M. LOVINE, „Semicond. Prods", *7*, 17 (1964).
60. G. I. EPIFANOV, *Fiziceskie osnovî mikroelektroniki*, Sovetskoe Radio, Moskva, 1971.
61. V. V. NOVIKOV, *Teoreticeskie osnovî mikroelektroniki*, Vîsşaia Şkola, Moskva, 1972.
62. I. C. ANDERSON, „Thin Sol. Film.", *12*, 1 (1972).

Scanned with OKEN Scanner

154. P. K. WEIMER în *Physics of Thin Films* (sub red. G. HASS, R. E. THUN), vol. 2, Academic Press, New York, 1964.
155. H. G. DILL, R. ZULEEG, în *Microelectronic technology*, (sub red. S. I. MARSHALL) Boston Technical Publishers, Cambridge, Massachusetts, 1967, p. 147.
156. * * * *Field-effect Transistors* (sub red. J. T. WALLMARK, H. JOHNSON) Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1969.
157. P. K. WEIMER, F. V. SHALLCROSS, H. BORKAN, „R.C.A. Rev.", *24*, 661 (1963).
158. H. BORKAN, P. K. WEIMER, „R.C.A. Rev.", *24*, 153 (1963).
159. D. ABRAHAM, T. O. POEHLER, „Internat. J. Electron.", *19*, 165 (1965).
160. Z. S. GRIBNIKOV, „Radiotehnika i elektronika", *10*, 2026 (1965).
161. R. K. HAERING, „Solid-State Electronics", *7*, 31 (1964).
162. I. SPÎNULESCU-CARNARU şi al., „Thin Solid Films", *3*, 119 (1969).
163. I. SPÎNULESCU-CARNARU, C. STĂNESCU, I. DRĂGHICI, „Studii şi cercetări de fizică", *24*, 115 (1972).
164. B. S. DANILIN, *Vakuumnaia tehnika v proizvodstve integralnîh shem*, Energhia, Moskva, 1972.
165. H. BASSECHES, „Proc. IEEE", *59*, 1468 (1971).
166. G. J. HERSKOVITS (sub red.), *Computer-aided Integrated Circuit Design*, McGraw-Hill, New York, 1968.
167. W. H. ORR, *1964 International Solid-State Circuits Conference Digest*, vol. *7*, 56 (1964).
168. C. J. SANTORO, D. L. TOLLIVER, „Proc. IEEE", *59*, 1403 (1971).
169. * * * *Handbock of Thin Film Technology*, (sub red. L. MAISSELL, R. GLANG), McGraw-Hill, New York, 1970.
170. L. M. TERMAN, „Solid-State Electronics", *5*, 285 (1962).
171. R. H. CRAWFORD, *MOSFET in Circuit Design*, McGraw-Hill, New York, 1967.
172. I. SPÎNULESCU-CARNARU, C. STĂNESCU, I. DRĂGHICI, „Studii şi cercetări de fizică", *24*, 741 (1972).
173. R. STERE, I. RISTEA, M. BODEA, *Tranzistoare cu efect de cîmp*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1972.
174. A. GROVE şi al., „Solid-State Electronics", *8*, 145 (1965).
175. H. K. IHANTOLA, I. L. MOLL, „Solid-State Electronics", *7*, 6 (1964).
176. C. G. GARRET, W. H. BRATTAIN, „Phys. Rev.", *99*, 376 (1965).
177. A. GAETZBERGER, „Bell System Technical Journal", *7*, 61 (1967).
178. Z. LUKES, „Solid-State Electronics", *9*, 21 (1966).
179. C. STĂNESCU, I. SPÎNULESCU-CARNARU, „Analele Universităţii Bucureşti", ser. fiz., *19*, 127 (1970).
180. R. G. HIBBERD, *Integrated Circuits*, McGraw-Hill, New York, 1968.
181. R. SORKIN, *Integrated Electronics*, McGraw-Hill, New York, 1970.
182. R. GUILLEN, *La microelectronique*, Presses Universitaires de France, Paris, 1969.
183. H. PAWLUK, „The Electronic Engineer", *37*, 124 (1968).
184. T. R. BOTHWELL, „Computer Design", *7*, 22 (1968).
185. K. A. VALIEV şi al., în *Mikroelektronika* (sub red. F. V. LUKIN), vol. *3*, Sovetskoe Radio, Moskva, 1969, p. 42.
186. W. C. NIXON, în *Proceedings of the first microelectronics lecture course* (sub red. G.W.A. DUMMER), United Trade Press, Oxford, 1965.
187. B. S. DANILIN şi al., în *Mikroelektronika* (sub red. F. V. LUKIN), vol. *2*, Sovetskoe Radio, Moskva, 1968, p. 34.
188. PH. GLOTIN, G. GUERNET, J. LACOUR, „Note Technique LETI/ME", no. 621 (1970).
189. I. SKRUPSKI, „Elektronika", *16*, 66 (1967).
190. H. MEGUAIR, „Elektronika", *16*, 11 (1967).
191. W. HAIDINGER, „Thin Solid Films", *17*, 51 (1973).
192. I. LICEA, „Phys. Stat. Sol.", *22*, 147 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 10.

Alte aplicaţii ale straturilor subţiri

10.1. Aplicaţiile straturilor subţiri în tehnica frecvenţelor ultraînalte

În înaltă frecvenţă nu pot fi utilizate rezistenţele obişnuite cu fir sau chimice, din cauza efectului pelicular (efectul Skin) şi a pierderilor în dielectric. Efectul pelicular se manifestă cu atît mai pronunţat cu cît frecvenţa este mai ridicată. Acest efect constă în distribuţia neuniformă a densităţii curentului în secţiunea conductorului, cea mai mare parte a respectivului curent circulînd numai prin regiunile periferice (de suprafaţă) [7 ÷ 10]. Ca rezultat al acţiunii efectului pelicular rezistenţa conductorilor creşte, de aceea se caută mărirea suprafeţei conductorilor legînd la un loc mai multe fire extrem de subţiri (liţă de înaltă frecvenţă).

Valoarea efectului pelicular poate fi caracterizată prin adîncimea de pătrundere a curentului în conductor, la care densitatea curentului devine de e = 2,718 ori mai mică decît densitatea maximă de la suprafaţa conductorului şi este dată de relaţia

$$\delta = 0{,}5\sqrt{\frac{\rho}{\mu f}}, \qquad 10.1.1$$

δ reprezintă adîncimea de pătrundere a curentului în conductor (nm), f frecvenţa de lucru (în MHz), μ permeabilitatea magnetică absolută a metalului, iar ρ rezistenţa specifică a conductorului la temperatura de lucru ($\Omega \cdot mm^2/m$). În tabelul 10.1 sînt date adîncimile de pătrundere pentru cîteva metale la frecvenţa de 10 000 MHz.

Tabelul 10.1

Material	Adîncime de pătrundere, în μ
Bismut	5,90
Constantan	3,50
Cupru	0,58
Ni—Cr	5,00
Stibiu	3,15
Cărbune	15,80
Fontă	0,075

După cum arată calculul raportului dintre impedanţa Z, în înaltă frecvenţă, a elementului pelicular şi rezistenţa R_0 în curent continuu, pentru o grosime $d = 0{,}1\delta$ a stratului se obţine [6, 12]

$$\frac{Z}{R_0} = 1{,}000 + 0{,}7\ \text{j}. \qquad 10.1.2$$

Scanned with OKEN Scanner

Din relația 10.1.2 se vede că pentru asemenea grosimi ale conductorilor componenta activă a impedanței este egală cu rezistența în curent continuu, pe cînd componenta reactivă este neglijabil de mică. Ținînd seama de datele tabelului 10.1 rezultă că pentru a fi îndeplinită această condiție trebuie să se realizeze conductori cu grosimi cuprinse între 0,001 și 0,1 μ, ceea ce este posibil numai în construcție peliculară.

Rezistențe peliculare pentru înaltă frecvență au fost realizate de mulți cercetători și firme constructoare (v. de ex. [1, 6, 11, 13, 14, 15]). Materialele indicate pentru construcția acestor rezistențe sînt menționate în tabelul 9.1.

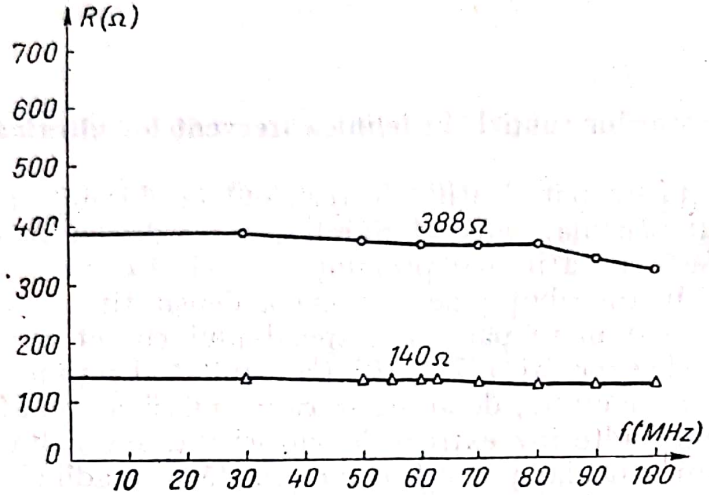


Fig. 10.1

În figura 10.1 este redată dependența de frecvență a valorilor rezistoarelor peliculare de Ni — Cr obținute prin evaporare termică în vid [14]. Se observă că variația cu frecvența a acestor rezistențe, a căror grosime d varia între 0,15 μ și 0,9 μ, este destul de mică pînă la frecvențe de 70 $\div$ 80 MHz, deși condiția $\frac{d}{\delta} \lesssim 0{,}1$ nu este pe deplin satisfăcută.

În dispozitivele peliculare pot apare, de asemenea, efecte perturbatoare generate de zgomotul propriu. Una din cauzele apariției zgomotului în rezistențele peliculare îl constituie încălzirea acestora, ceea ce determină o mișcare haotică a purtătorilor [16, 17]. Fluctuațiile densității de sarcină sînt însoțite de apariția unei diferențe de potențial la capetele rezistenței, diferență de potențial care variază haotic în timp. Se arată [17] că valoarea medie pătratică $< e_T^2 >$ a densității spectrale a zgomotului termic variază în funcție de temperatură și de banda de frecvențe $\Delta\omega$ conform relației

$$< e_T^2 > = \frac{2k_B T}{\pi} R\Delta\omega; \qquad 10.1.3$$

unde k_B este constanta lui Boltzmann.

Pentru $T = 293°K$, relația 9.6.3 devine

$$e_T = 0{,}125\sqrt{R\Delta f}. \qquad 10.1.4$$

În aceste formule e_T se măsoară în μV, R în $k\Omega$, iar Δf în kHz.

O altă cauză a zgomotului, presupusă de W. Schottky, este determinată chiar de natura discretă a electricității [18]. Această componentă a zgomotului total,

Scanned with OKEN Scanner

numită și *zgomot fracționar* e_f sau de contact, este proporțională cu pătratul intensității curentului (prin rezistor) și invers proporțional cu frecvența la care se face măsurarea [16],

$$< e_f^2 > = K \frac{I_0^2}{f}. \qquad 10.1.5$$

Experimental dependența zgomotului rezistoarelor peliculare de curentul I_0 este suficient de bine aproximată prin relația [19].

$$e_z^2 = e_T^2 + \alpha I_0^2. \qquad 10.1.6$$

Cercetări teoretice și experimentale mai recente asupra mecanismelor de apariție a zgomotului în procesul de conducție electrică a straturilor subțiri au fost efectuate de P. Mazzetti și A. Stepănescu [20] [1].

Straturile subțiri metalice se folosesc ca atenuatoare și ca elemente de acord (reglaj) în instalațiile de înaltă frecvență [1, 23 ÷ 25]. Atenuatoarele pentru ghidurile de undă se realizează sub diferite forme constructive. Atenuarea are loc prin introducerea (treptată) în ghidul de undă a unei plăcuțe dielectrice acoperită pe o față sau pe amîndouă cu straturi metalice absorbante.

Pentru măsurarea puterii în înaltă frecvență se folosesc tot straturi subțiri (metalice sau semiconductoare) în calitate de *bolometre* în construcție peliculară [1, 26 ÷ 28], sub formă de traductoare termoelectrice peliculare [1].

În microelectronica frecvențelor ultraînalte straturile subțiri sînt folosite pe scară largă atît la construcția elementelor active *(diode Read, dispozitive Gunn* etc.*)*, cît și la alte componente ale microschemelor, cum ar fi microinductanțele, rezistoarele și condensatoarele, conductorii de legătură, liniile de transmisie și ghidurile [2 ÷ 6, 29]. Aceste componente se obțin pe suporturi speciale (ceramică de înaltă frecvență) prin depuneri epitaxiale, metode fotolitografice, evaporare termică în vid etc. Pentru obținerea unor linii de transmisie sau de întîrziere se folosesc materiale speciale; după cum se știe, lungimea de undă în ghid λ_g, la circuite cu constante distribuite, scade dacă se folosesc materiale (straturi) cu permitivitate

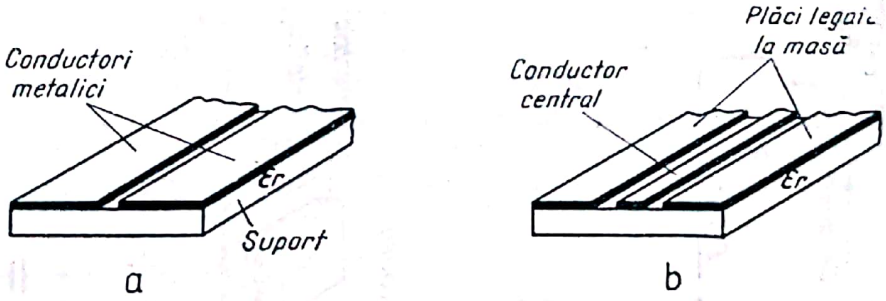


Fig. 10.2

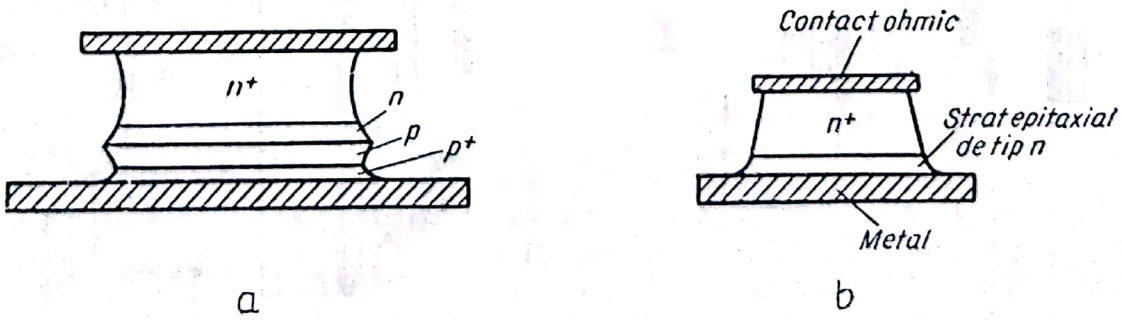


Fig. 10.3

[1] V. și [21, 22].

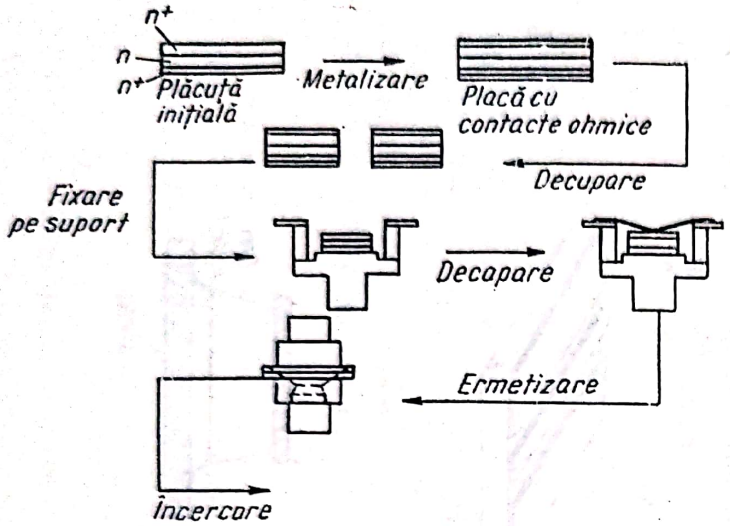


Fig. 10.4

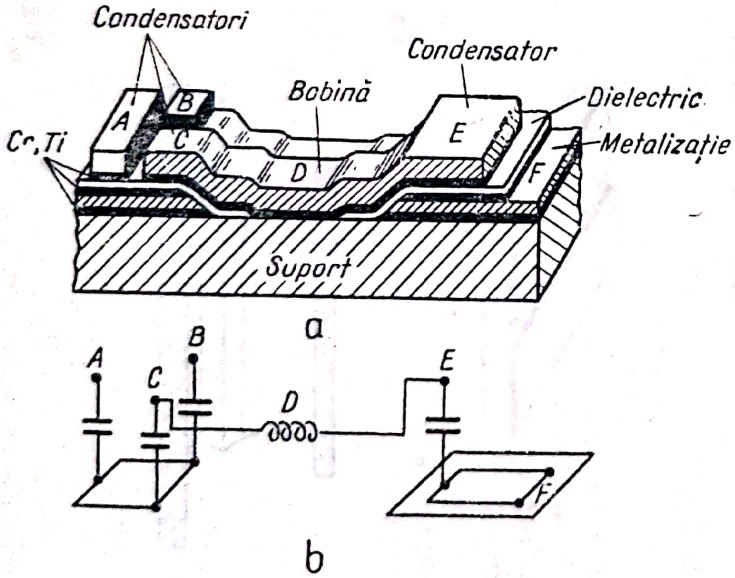


Fig. 10.5

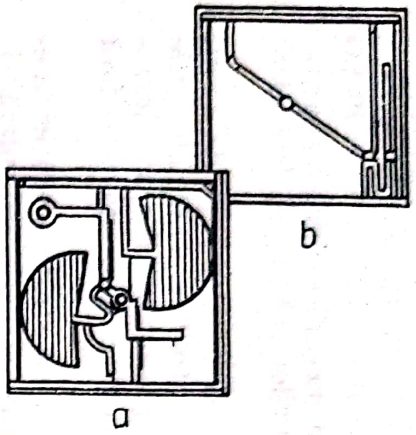


Fig. 10.6

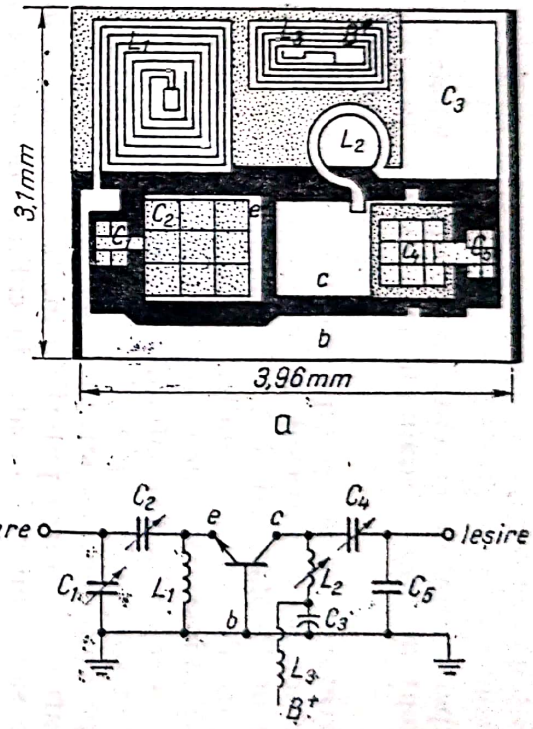


Fig. 10.7

dielectrică mare și cu viteză mică de propagare a semnalului [2]. În figura 10.2 sînt reprezentate două tipuri de linii de transmisie folosite în circuitele integrate de ultraînaltă frecvență și anume linia cu canal central (fig. 10.2, a) [30] și linia dublă de transmisie în construcție planară (fig. 10.2, b) [31].

Pierderile în circuitele integrate de înaltă frecvență se compun din pierderile α_c în conductori (pierderile de conducție) și cele introduse de dielectric (în care de asemenea pătrunde unda electromagnetică) α_d, adică [2].

$$\alpha = \alpha_c + \alpha_d. \qquad 10.1.7$$

Deci, pentru a micșora pierderile, se impune ca alegerea materialelor folosite în microelectronica frecvențelor ultraînalte (microundelor), să fie făcută corespunzător [2].

În construcția diodelor Read, a dispozitivelor Gunn și a altor dispozitive active de ultraînaltă frecvență se folosesc straturi epitaxiale, straturi dielectrice (izolatoare), precum și metalizările și contactele respective [2 ÷ 6, 9, 32 ÷ 35]. Diodele Read, deși sînt cunoscute de mult timp [36], sînt mai puțin utilizate din cauza nivelului mare al zgomotului datorat funcționării în regim de avalanșă a purtătorilor [37]. În figura 10.3 sînt redate două structuri schematice pentru diode Read [38, 39], dintre care cea din figura 10.3, b este obținută prin depunerea epitaxială și implantare ionică [37].

Dispozitivele Gunn (diode, oscilatoare, amplificatoare) funcționează pe baza electronilor fierbinți excitați la cîmpuri intense în semiconductori [40 ÷ 45]. De obicei aceste dispozitive se obțin pe baza straturilor epitaxiale de GaAs, peste care se depun contacte ohmice sub formă de straturi epitaxiale de tip n^+ [43,44]. În figura 10.4 este redată (după [43]) schema procesului tehnologic de obținere, de către firma R.C.A (S.U.A.), a dispozitivelor Gunn de tip $n^+ - n - n^+$ din straturi epitaxiale de GaAs.

Alte exemple de scheme integrate în ultraînaltă frecvență sînt reprezentate în figurile 10.5 ÷ 10.7. În figura 10.5 este reprezentat un circuit integrat de tip metal-dielectric-metal, care funcționează în domeniul microundelor [2, 45], realizat în construcție peliculară. Circuitele hibride (integrate) de ultraînaltă frecvență sînt produse în serie de foarte multe firme [2, 43, 46 — 51]. În figura 10.6 sînt reprezentate schematic două circuite integrate hibride, care funcționează la 1,5 GHz, realizate de firma Motorola (SUA), iar în figura 10.7 este redată harta topologică și schema electrică ale unui amplificator de microunde (1,8 ÷ 2,5 GHz) [2].

10.2. **Dispozitive optoelectronice**

Optoelectronica deschide noi posibilități în realizarea schemelor electronice și a circuitelor integrate. Această nouă direcție în electronica modernă se bazează pe folosirea concomitentă a două mijloace de prelucrare a informațiilor; pe cale electrică și pe cale optică. Astfel, în optoelectronică se utilizează surse și receptoare de lumină, surse și receptoare electrice, precum și legăturile dintre aceste grupuri de receptoare și surse. Din punct de vedere fizic, în circuitele optoelectronice au loc procese de transformare a semnalelor electrice în semnale luminoase și a semnalelor luminoase în electrice, precum și procese de recepționare, transfer, prelucrare și păstrare (memorie) a informațiilor transportate de lumină.

Scanned with OKEN Scanner

Legăturile interioare, care pot asigura proprietăți active (de amplificare, de comutare etc.) unui dispozitiv optoelectronic, se pot realiza fie pe canale electrice, fie pe canale optice, precum și prin ambele tipuri de canale.

Ca elemente ale schemelor optoelectronice se folosesc fotoemițătoarele, fotoreceptoarele și legăturile optice dintre cele două grupuri de dispozitive. Este necesar însă ca toate aceste elemente specifice optoelectronicii să fie corelate între ele: fotoemițătoarele trebuie să emită lumină la care fotoreceptoarele sînt sensibile, iar legăturile optice trebuie astfel concepute încît să conducă radiația cu pierderi minime.

10.2.1. *Fotoemițătoare (surse de lumină)*

În optoelectronică există trei tipuri principale de surse de lumină: surse cu incandescență sau cu descărcări în gaze, surse electroluminiscente și surse laser.

Sursele cu incandescență sau cu descărcări în gaze, deși fragile și cu gabarit mare, se folosesc în anumite aplicații ale optoelectronicii, întrucît se caracterizează prin intensitate mare și preț de cost redus. Însă marea lor inerție ($5 \cdot 10^{-3} - 10^{-1}$ s) le face să fie mai puțin utilizate în aceste scopuri. Sursele electroluminescente și sursele de tip laser au un cîmp larg de aplicații în optoelectronică și mai ales în *optoelectronica circuitelor integrate (circuite optice integrate)*, precum și în alte domenii conexe (automatică, tehnică de calcul).

Există două tipuri de *celule electroluminescente*: condensatoare (celule) electroluminescente și diode electroluminescente cu injecție. Substanțele care prezintă fenomenul de electroluminescență se numesc *electroluminofori*. Aceștia sînt semiconductori cu impurități și structură corespunzătoare, a căror strălucire este provocată (excitată) fie de un cîmp electric (condensatori electroluminescenți), fie prin curent (diode cu injecție). Printre *fosforii* (luminoforii) cei mai utilizați pot fi menționați cei din grupa $A^{II}B^{VI}$ și în primul rînd compușii zincului, cum sînt ZnS, ZnSe, ZnS: CdS etc. Cel mai mult folosită este ZnS activată cu diferite impurități: Mn, Al, Cu, Cl, Ag etc. În funcție de activator, radiația ZnS este cuprinsă între 4500 Å și 6000 Å, adică în zona vizibilă a spectrului.

Sursele electroluminescente, deși dau o intensitate luminoasă mai mică decît sursele cu incandescență, au o inerție mică, monocromatism înalt, unidirecționalitate, pantă mare a caracteristicii de strălucire, se pretează la microminiaturizare etc.

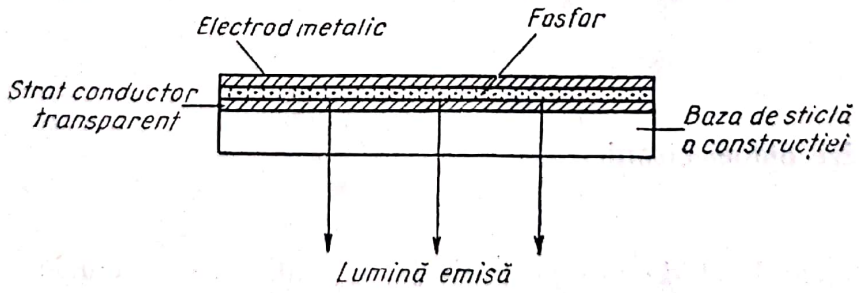


Fig. 10.8

Fenomenul de electroluminescență a fost observat de Destriau încă din 1936 la ZnS sub formă de praf [52]. Schema unei celule electroluminescente de tip Destriau este redată în figura 10.8. Ulterior *efectul Destriau* a fost studiat și la monocristale de ZnS, însă rezultatele coincideau numai în parte cu cele obținute pentru prafuri; aceste contradicții au provocat dificultăți în interpretarea teoretică a fenomenului, interpretare care nu s-a clarificat nici pînă acum.

Scanned with OKEN Scanner

Mari perspective în aplicațiile microelectronice o au straturile subțiri de ZnS activate (obținute prin evaporare termică în vid) care prezintă fenomenul de electroluminescență [53]. Asemenea straturi subțiri activate pot fi excitate la tensiuni suficient de mici (pînă la 2,5 ÷ 4 V) și la frecvențe joase, precum și în curent continuu.

Caracteristica de strălucire $B = B(U,I)$ a unei surse electroluminescente este determinată de tensiunea U sau curentul I de excitare a sursei. Pentru fosforii din straturi subțiri (care se mai numesc și *fosfori-sublimați*), strălucirea B depinde neliniar de tensiunea aplicată U, adică [54]

$$B = b_0(\omega)\, U^{\gamma}. \qquad 10.2.1$$

Coeficientul de neliniaritate este de obicei ridicat ($\sim 16 \div 18$), deci caracteristica de strălucire a fosforilor sublimați are o pantă mare. Logaritmînd relația 10.21 se obține

$$\ln B = \ln b_0 + \gamma \ln U. \qquad 10.2.2$$

Reprezentînd grafic această dependență se pot determina coeficienții γ și b_0 (fig. 10.9). Coeficientul b_0 corespunde punctului $\ln U = 0$ (dat de intersecția dreptei 10.2.2 cu ordonata). Pentru *fosfori sublimați*, la frecvențe cuprinse între 2 și 5 kHz, rezultă $b_0 = (4 \div 6) \cdot 10^{16}$ nt/V iar $\gamma = 12 \div 17$. Spre deosebire de fosforii pulbere, pentru straturile subțiri b_0 practic nu depinde de frecvență.

Derivînd relația 10.2.1 în raport cu U rezultă:

$$\frac{\partial B}{\partial U} = b_0 \gamma U^{\gamma-1}, \quad U\frac{\partial B}{\partial U} = b_0 \gamma U^{\gamma} = \gamma B, \qquad 10.2.3$$

de unde

$$\gamma = \frac{U}{B}\frac{\partial B}{\partial U} = \frac{1}{S}\frac{\partial B}{\partial U}. \qquad 10.2.4$$

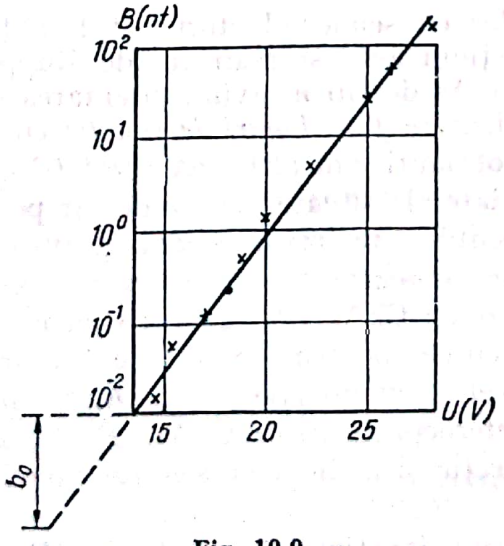


Fig. 10.9

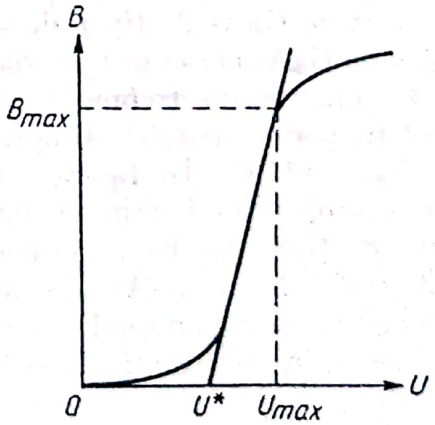


Fig. 10.10

Pentru porțiunea abruptă a caracteristicii de strălucire (fig. 10.10) în primă aproximație se poate folosi relația [54]

$$\Delta B = \gamma S^* \Delta U, \qquad 10.2.5$$

Scanned with OKEN Scanner

unde

$$S^* = \frac{B_{max}}{U_{max} - U^*} \qquad 10.2.6$$

este panta statică a caracteristicii, B_{max} strălucirea maximă permisă, U_{max} tensiunea maximă permisă, iar U^* tensiunea de deschidere a condensatorului (cu luminofor) (fig. 10.10). Din relațiile 10.2.4 ÷ 10.2.6 se vede că variația strălucirii sursei luminoase este cu atît mai mare cu cît coeficientul γ este mai mare. La fosforii sub formă de straturi subțiri (sublimați) coeficientul γ este de cîteva ori mai mare decît la fosforii pulbere. Deci cînd este necesară o sensibilitate mare a sursei luminoase la parametri de comandă (curent, tensiune), se recomandă folosirea fosforilor sublimați. Deși au unele avantaje evidente (capacitatea specifică mai mică, tehnologie mai simplă etc.), fosforii pulbere cedează treptat locul fosforilor sublimați, de tipul ZnS (cu activatori), sau altor compuși luminofori. Ambele categorii de fosfori, aparținînd compușilor de tipul $A^{II}B^{VI}$, au însă o inerție destul de mare fapt care limitează oarecum aria lor de aplicare în circuitele optoelectronice cu viteze mari de acțiune.

Spre deosebire de fosfori (substanțe luminofore) *diodele luminescente* cu injecție sau *diodele laser* au o inerție mică și se folosesc pe scară largă în optoelectronică, mai ales la *circuitele optice integrate*. Cele mai folosite materiale pentru realizarea acestor surse sînt materiale semiconductoare din grupa $A^{III}B^{V}$ și în primul rînd GaAs și GaP[54][2].

Straturile subțiri se folosesc în construcția laserilor cu semiconductori mai ales pentru metalizări și contacte, și mai puțin ca mediu activ din cauza pretențiilor mari impuse perfecțiunii materialului. În ultima vreme însă se folosesc straturi epitaxiale de GaAs crescute din fază lichidă, pentru obținerea unor dispozitive laser de mare eficacitate; s-a constatat că grosimea optimă a stratului epitaxial trebuie să fie de aproximativ 0,14 μ, cu condiția ca structura cristalină să fie cît mai perfectă [61].

Joncțiunile *p-n* pentru realizarea laserilor cu semiconductori pot fi obținute și prin creșterea epitaxială. Astfel de joncțiuni au fost realizate de Rupprecht care a depus un strat homeoepitaxial de GaAs de tip *n*, avînd orientarea [110], pe un strat de GaAs de tip *p* de aceeași orientare [62]. *Laseri de injecție* cu joncțiuni *p-n* de GaAs crescute epitaxial au fost obținuți și de alți cercetători [63 ÷ 65]. În toate construcțiile trebuie ca două fețe laterale situate perpendicular pe joncțiune să fie perfect paralele și optic-plane pentru a realiza o *cavitate* de tip *Fabry-Perot* (fig. 10.11,a). În figura 10.11,b este reprezentată dependența spectrală a unei heterojoncțiuni formată dintr-un strat de $GaAs_{0,3}P_{0,7}$ acoperit cu un strat epitaxial de GaAs (curba a), în comparație cu cea pentru o joncțiune *p-n* convențională (curba b) de GaAs (diodă luminescentă cu injecție) [66]. După cum s-a mai menționat și în capitolul 3, straturile heteroepitaxiale de $GaAs_{1-x}P_x$ sînt foarte mult folosite în construcția laserilor cu injecție și a diodelor electroluminescente [65 ÷ 68].

Diodele electroluminescente de injecție sînt joncțiuni *p-n* radiante. Radiația este provocată de recombinarea purtătorilor (goluri, electroni) de neechilibru injectați dintr-o regiune în alta la polarizarea în sens direct a joncțiunilor *p-n*.

---

[2] Laserii pot fi realizați și cu alte materiale, cum ar fi rubiniul, sticlele cu neodim, cu diferite amestecuri de gaze, precum și cu lichide [55÷60].

Scanned with OKEN Scanner

Curentul de recombinare prin diodă conține o componentă radiantă i_r și o componentă neradiantă i_{nr}, adică

$$i_t = i_r + i_{nr}. \qquad 10.2.7$$

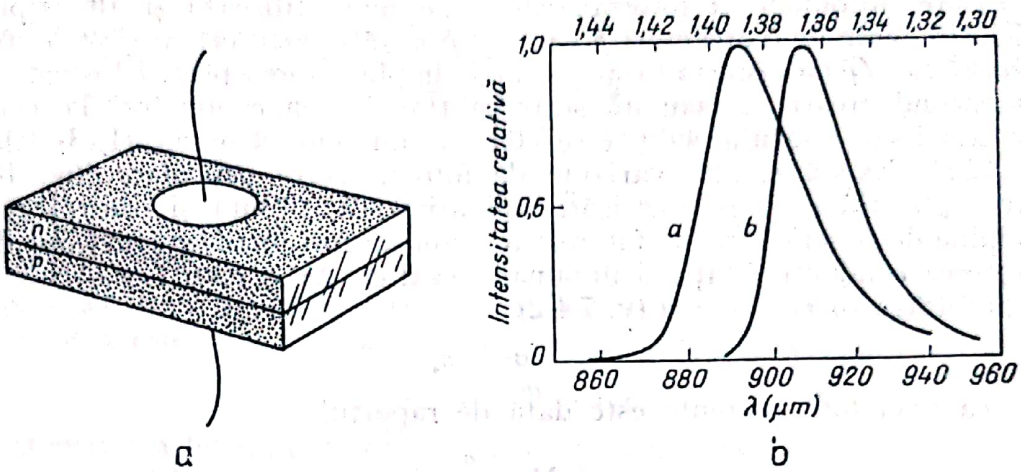


Fig. 10.11

Randamentul cuantic al dispozitivului se definește prin raportul

$$\eta_v = \frac{eN_{h\nu}}{i_t}, \qquad 10.2.8$$

$N_{h\nu}$ fiind numărul de fotoni generați. Ținînd seamă de 10.2.7, relația 10.2.8 devine

$$\eta_v = \frac{eN_{h\nu}}{i_r + i_{nr}} = \frac{eN_{h\nu}}{i_r\left(1 + \frac{i_{nr}}{i_r}\right)}, \qquad 10.2.9$$

sau

$$\eta_v = \frac{eN_{h\nu}}{i_r[1 + f(j)]}. \qquad 10.2.10$$

Randamentul cuantic intern (numărul de fotoni generați prin recombinare radiantă, crește cu creșterea raportului $i_r/i_{nr} = f(j)$, deci cu creșterea curentului prin diodă (deoarece $f(j)$ crește cu creșterea curentului prin joncțiunea p-n). Randamentul cuantic maxim se obține pentru electroluminescența de graniță cînd energia cuantelor emise este apropiată de energia E_g corespunzătoare zonei interzise a semiconductorului.

Pentru construcția diodelor luminescente se poate folosi și SiC avînd radiația în ultraviolet-albastru: 456 nm. Astfel domeniul optic vizibil este acoperit între 456 nm (cu diode de SiC) și 9200 Å (cu GaAs). În compusul $GaAs_xP_{1-x}(0 \leqslant x \leqslant 1)$, poziția maximului caracteristicii spectrale variază liniar cu compoziția (cu valoarea lui x) de la $\lambda = 565$ nm ($x = 0$, GaP), pînă la $\lambda = 920$ nm ($x = 1$, GaAs). În figura 10.12 sînt redate trei scheme constructive de diode luminescente de răspîndire mai largă. Construcțiile plată (a) și planară (b) sînt mai simple, dar au un randament mai mic decît construcția emisferică (c). Actualmente se caută noi materiale folosibile pentru obținerea diodelor electroluminescente sub formă de straturi subțiri policristaline (ZnSe: Cu; CdS : Cu). Dioda luminescentă fiind sursă de comandă prin curent, se alimentează de la o sursă de curent.

Scanned with OKEN Scanner

10.2.2. *Fotoreceptoare*

Fotoreceptoarele sînt dispozitive optoelectronice care recepționează și transformă semnalele optice în semnale electrice. Există trei tipuri principale de fotoreceptoare: fotorezistențe, fotodiode și fototranzistori. Se mai utilizează și alte tipuri mai puțin folosite, cum ar fi structuri *p-i-n*, *p-n-p-n*, *fototranzistori cu efect de cîmp* etc.

Fotorezistorul (fotorezistența) este cel mai simplu fotoreceptor. El constă dintr-o lamă semiconductoare (2) sau un strat subțire de semiconductor. Pe cele două fețe ale lamei sau stratului subțire se află cîte un contact ohmic (1, 3) (electrozi) (fig. 10.12,a). Există și alte variante de fotorezistoare peliculare (fig. 10.12,b) destinate aplicațiilor în automatizări, aparatură de măsură și control etc.

Principiile de funcționare ale fotorezistoarelor au fost analizate în § 7.4. Dacă σ_i este creșterea conductibilității la iluminare (egal cu $\Delta\sigma$ în cap. 7, v. 7.4.2), atunci conductibilitatea totală σ_t va fi (v. 7.4.2)

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma_i. \qquad 10.2.11$$

Calitatea unei fotorezistențe este dată de raportul

$$M = \frac{\sigma_t}{\sigma_i} \qquad 10.2.12$$

care arată de cîte ori a crescut conductibilitatea (totală) a fotorezistenței la iluminare. Dacă fotorezistența este conectată în serie cu o baterie electrică (fig. 10.12,b), atunci, la iluminare, prin circuit va curge curentul

$$I_f = \frac{V_f}{R_f}, \qquad 10.2.13$$

V_f fiind tensiunea aplicată fotorezistenței, iar R_f rezistența totală a dispozitivului supus unui flux luminos de intensitate B. Rezistența R_f se determină din

$$R_f = \frac{1}{b\sigma_f}, \qquad 10.2.14$$

$\sigma_f = \sigma_t$ fiind conductibilitatea totală a semiconductorului, iar b un factor de proporționalitate. Atunci 10.2.13 devine

$$I_f = \sigma_f V_f, \qquad 10.2.15$$

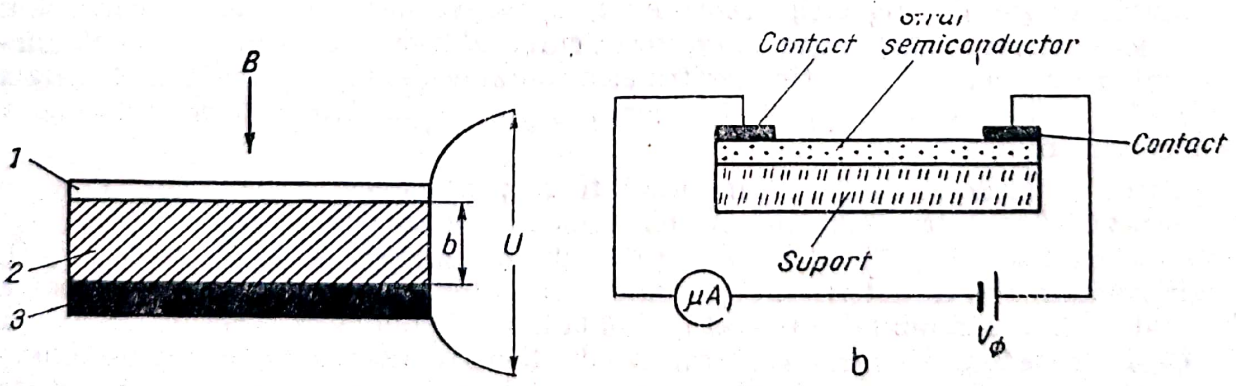


Fig. 10.12

adică dependența curentului de tensiune aplicată fotorezistenței, la temperatură de iluminare constantă, are un caracter liniar. La V_f foarte mari se constantă abateri de la legea lui Ohm.

Scanned with OKEN Scanner

În cap. 7 s-a arătat că variația numărului de purtători la iluminare este proporțional cu intensitatea luminoasă I (sau cu intensitatea Φ a fluxului luminos, v. formula 7.4.7)

$$\Delta n_{st} = \beta\alpha\tau_n\Phi. \qquad 10.2.16$$

Atunci $\Delta\sigma = \sigma_i$ va fi dat de

$$\sigma_i = e\mu\beta\alpha\tau_n\Phi \qquad 10.2.17$$

și $\sigma_f = \sigma_i$ devine (v. 10.2.11)

$$\sigma_f = \sigma_i + e\mu\tau\beta\alpha\Phi = \beta(\sigma_i + A\Phi)\ V_f, \qquad 10.2.18$$

în care $A = e\mu\tau\alpha\beta$.

În practică se folosesc materialele fotosensibile pentru care conductibilitatea de întuneric σ_i este cu mult mai mică decît σ_f, $\sigma_i \ll \sigma_f$. În acest caz 10.2.17 devine

$$I_f = \beta A V_i \Phi = C V_f \Phi, \qquad 10.2.19$$

adică intensitatea fotocurentului este direct proporțională cu intensitatea fluxului luminos, ceea ce face ca acest dispozitiv să fie util în circuitele optoelectronice și de automatizare. La intensități mari ale fluxului luminos dependența nu mai este în general liniară, fiind descrisă de o lege de forma

$$I_f = C V_f \Phi^{\alpha}, \quad 0 < \alpha < 1. \qquad 10.2.20$$

Raportul dintre valoarea fotocurentului I_f și intensitatea Φ a fluxului luminos incident, adică

$$S_i = \frac{I_f}{\Phi} \qquad 10.2.21$$

se numește *sensibilitatea integrală a fotorezistenței*. Înlocuind pe I_f cu expresia dată de 10.2.20 rezultă

$$S_i = C V_f \Phi^{(\alpha-1)} \quad [\mu A/lm]. \qquad 10.2.22$$

Întrucît $\alpha < 1$, sensibilitatea scade cu creșterea intensității fluxului luminos și crește dacă se mărește V_f. Pentru $V_f = 1$, se obține sensibilitatea integrală specifică S_0,

$$S_0 = C\Phi^{(\alpha-1)} \quad [\mu A/lm \cdot s]. \qquad 10.2.23$$

Dependența sensibilității fotorezistorului de lungimea de undă constituie caracteristica spectrală a dispozitivului.

Materialele din care se realizează fotorezistoarele sînt sulfurile, seleniurile și telururile diferitelor elemente, precum și compuși de tipul $A^{III}B^{V}$. Se utilizează mai ales PbS, PbTe, PbSe, InSb, Ge pentru infraroșu, iar pentru vizibil și ultravioletul apropiat CdS, CdSe, Tl_2S.

Din materialele semiconductoare fotoconductoare, au fost realizate de asemenea fotodiode și fototranzistori. O fotodiodă funcționează sub acțiunea unui flux luminos care cade pe joncțiunea p-n, alimentată în sens invers cu o tensiune de polarizare V (fig. 10.13,a). În absența iluminării, prin joncțiune trece un curent foarte mic (curentul de saturație I_s) numit și curent de întuneric ($I_0 \simeq 2 \div 20\,\mu A$). În acest caz tensiunea V aplicată cade pe joncțiunea p-n. Pe măsură ce crește intensitatea fluxului luminos, de la $\Phi = 0$ la $\Phi = \Phi_3$ de exemplu, curentul prin joncțiune crește apreciabil (fig. 10.13,b). În acest caz aproape întreaga tensiune

Scanned with OKEN Scanner

aplicată va cădea la bornele rezistenței de sarcină R_s, căderea de tensiune pe joncțiune fiind practic nulă. Dacă J_f este curentul generat prin iluminare (v. 10.2.19), atunci curentul J prin circuitul exterior va fi dat de [54, 70, 71]

$$J = J_f - J_{c0}(e^{qU/k_BT} - 1). \qquad 10.2.24$$

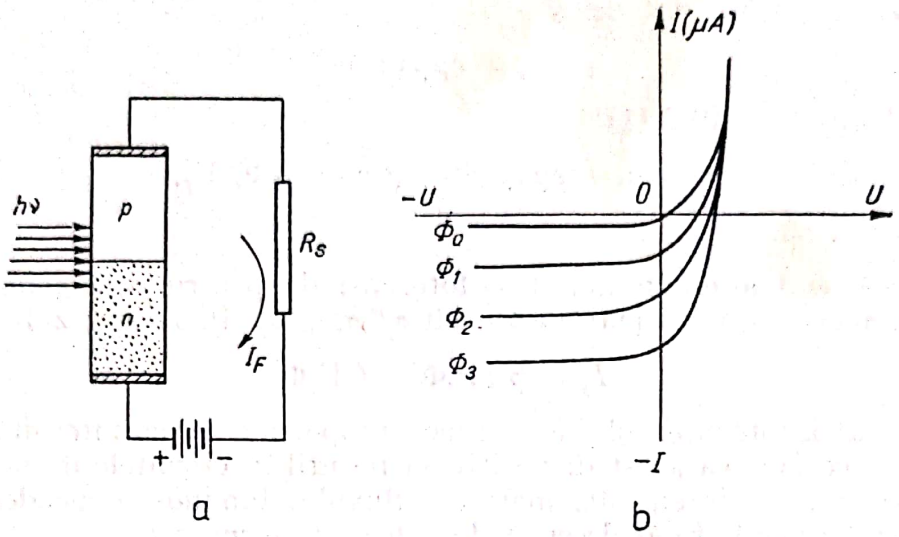


Fig. 10.13

Fototranzistorul este realizat din material fotoconductor sub forma unui tranzistor obișnuit cu joncțiuni plane, montat în schema cu emitor comun și avînd curent de bază nul (fig. 10.14,a). Curentul de întuneric I_c este mult mai mare decît curentul de întuneric al unei fotodiode. Ca pentru orice tranzistor (cu joncțiuni) montat în schema EC, curentul de colector pentru $I_b = 0$, va fi dat de [72, 75]

$$I_{ce0} = \frac{\alpha_0 I_{cb0}}{1 - \alpha_0}, \qquad 10.2.25$$

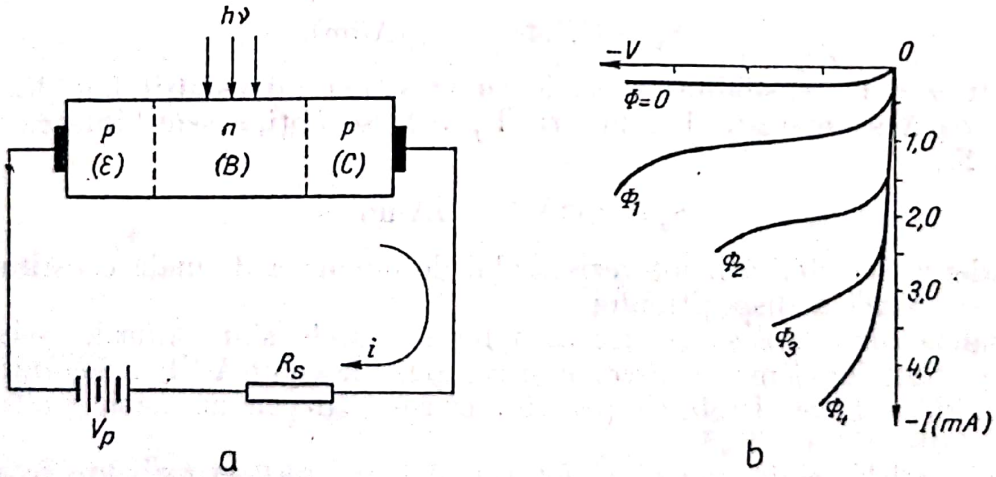


Fig. 10.14

adică va fi de $\frac{\alpha_0}{1 - \alpha_0}$ ori mai mare decît I_{c0} al unei singure joncțiuni (al unei fotodiode). Acest dezavantaj este compensat de sensibilitatea sporită a dispozitivului. Fluxul luminos produce în regiunea bazei perechi electron-gol. Golurile traversează joncțiunea colectorului, contribuind la creșterea curentului în circuitul exterior. Electronii, rămînînd în bază ca sarcină spațială negativă, produc micșorarea barierei

Scanned with OKEN Scanner

de potențial a emitorului în favoarea golurilor care încep să treacă din emitor în bază. Apare astfel o injecție suplimentară de goluri în regiunea bazei. O parte mică din aceste goluri se recombină cu electronii din bază, însă majoritatea lor traversează bariera colectorului și măresc curentul din circuit. Cînd electronii de neechilibru din bază deschid drumul unui număr de goluri, din emitor $\left(\text{de } \frac{\alpha_0}{1-\alpha_0} = \beta \text{ ori mai mare}\right)$, se ajunge la echilibru dinamic. Deci, în acest caz, fotocurentul joacă rolul curentului prin baza tranzistorului. Pentru diferite iluminări variația curentului în circuitul de ieșire al fototranzistorului va fi de $\beta = \frac{\alpha_0}{1-\alpha_0}$ ori mai mare decît variația curentului printr-o fotodiodă.

În figura 10.14,b sînt reprezentate caracteristicile curent-tensiune ale unui fototranzistor. Ele sînt analoage caracteristicilor unui tranzistor obișnuit cu joncțiuni plane montat în schema *EM*. Sensibilitatea integrală a unui fototranzistor va fi determinată pe de o parte de sensibilitatea integrală a joncțiunii colectorului (ca în cazul unui fotodiode) și, pe de o altă parte, de factorul de amplificare în curent β.

Atît fotodiodele cît și fototriodele sînt astfel construite încît să fie iluminată acea porțiune a bazei care este cea mai apropiată de joncțiunea colectorului, pentru a se obține o sensibilitate integrală mare. În majoritatea cazurilor, fluxul luminos incident este concentrat cu ajutorul unei mici lentile montate la un capăt al capsulei dispozitivului.

Funcționarea fototranzistorilor cu efect de cîmp este similară funcționării tranzistorilor cu efect de cîmp obișnuiți (v. cap. 9). Materialele folosite pentru realizarea fotodiodelor și fototranzistorilor sînt materiale fotoconductoare, ca Si, Ge, GaAs, InSb, PbSe, CdS, CdSe etc. sub formă de monocristale sau straturi subțiri epitaxiale. Sub formă de straturi subțiri policristaline pot fi obținute fotodiode [73] și, mai rar, fototranzistori. Pe lîngă fotodiode, fotorezistențe și alte fotoreceptoare, pentru transformarea semnalelor luminoase în semnale electrice se pot folosi și straturile subțiri caracterizate printr-un efect fotovoltaic anomal (v. cap. 7). Efectul fotovoltaic anomal (EFA) a fost observat în straturile subțiri de Si, Ge, CdTe, GaAs, etc. [74, 76 ÷ 78].

10.2.3. *Legături optice*

Legăturile optice în optoelectronica cu aplicații în microelectronică nu se pot asigura prin așa-numita optică a lentilelor. „Conductorii" pentru lumină care asigură legătura între sursă și fotoreceptor sînt realizați sub forma unor fire extrem de subțiri din sticlă special prelucrată prin care lumina se propagă prin reflexii multiple. Ca material pentru fabricarea conductorilor de lumină pot fi folosite și diferite materiale plastice transparente, sticle anorganice etc. Asemenea conductori permit transmiterea semnalului luminos pe trasee oricît de complicate, pot fi reuniți în diferite „cabluri de lumină" (fig. 10.15) sau sudați la plăcuțe de sticlă.

Pentru transmiterea semnalului luminos trebuie să fie rezolvate o serie de probleme specifice cum ar fi: 1) introducerea semnalului luminos din dispozitivul semiconductor generator, în conductor; 2) înlăturarea influențelor parazite dintre conductorii de sticlă; 3) transmiterea semnalului din conductor în fotoreceptor.

Introducerea semnalului în conductor și din acesta în fotoreceptor întîmpină mari dificultăți mai ales din cauza valorii mari a indicelui de refracție al materia-

Scanned with OKEN Scanner

lelor semiconductoare. Întrucît acest indice (al materialului care generează lumina) este mare, numai o foarte mică parte din energia generală poate ieşi din sursă, cea mai mare parte a ei rămînînd în semiconductor datorită reflexiei totale interne (fig. 10.16). Dacă n_m este indicele mediului extern, ieşirea luminii din semiconductorul

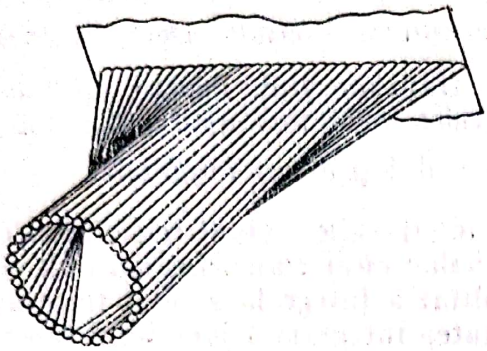


Fig. 10.15

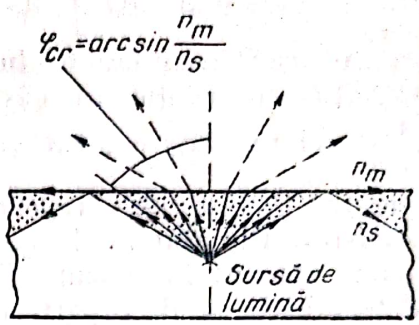


Fig. 10.16

cu indicele n_s este limitată la interiorul unui con al cărui unghi de deschidere depinde de unghiul limită de reflexie totală internă (fig. 10.16),

$$\varphi_{\text{critic}} = \arcsin \frac{n_m}{n_s}. \qquad 10.2.26$$

În cazul GaAs şi aerului, la care $n_s = 3{,}6$ şi $n_m = 1$, unghiul limită este egal cu 32°. Deoarece lumina emisă se răspîndeşte apoi după o emisferă, în conductorul de lumină intră numai o mică parte (cîteva procente) din fasciculul emis. Înlocuirea stratului de aer cu o substanţă de imersie cu indice de refracţie mai mare măreşte eficacitatea de transmisie a luminii din sursă în conductor. Asemenea substanţe, care să aibă n mult mai apropiat de n_s şi n_m, se pot găsi printre anumite sticle, cum ar fi sticla cu Pb ($n = 1{,}8 \div 1{,}9$) şi sticla cu Se ($n = 2{,}4 - 2{,}6$). În figura 10.17 este redată schema unui *optron* (v. mai departe) în configuraţia planară, la

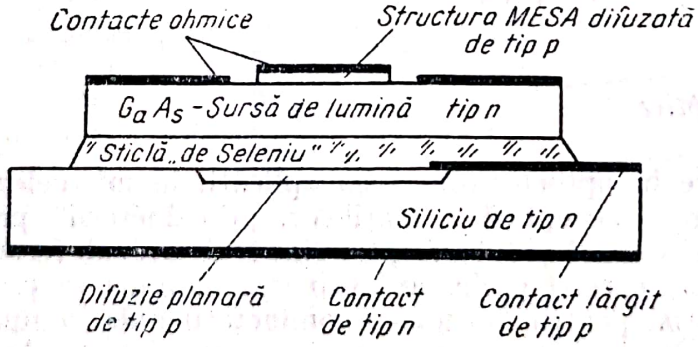


Fig. 10.17

care mediul de imersie este format din sticlă cu Se, al cărei coeficient de dilatare termică concordă cu al Si şi GaAs, are adeziune la ambele materiale, indice de refracţie ridicat, transparenţă bună în domeniul spectral respectiv etc. Pentru conductorii de lumină se folosesc şi materiale speciale, compatibile cu mediile imersive şi substanţele semiconductoare folosite. Cele mai bune materiale care satisfac aceste cerinţe sînt tiosulfitul de arseniu ($n = 2{,}47$) şi unele sticle cu germaniu ($n = 1{,}74$).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru determinarea aperturii de intrare a conductorului de lumină se folosește schema din figura 10.18. Dacă n_i, n_c și n_m sînt indicii de refracție al sursei, al conductorului și respectiv al mediului ce înconjoară conductorul de lumină, atunci

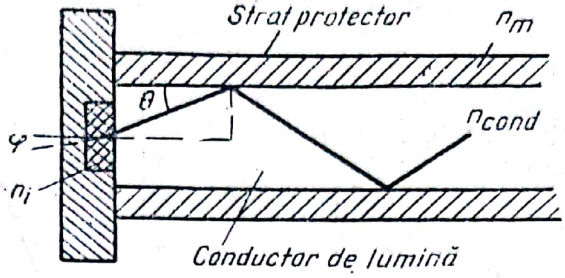


Fig. 10.18

unghiul maxim de incidență a razelor luminoase, pe care le poate transmite conductorul, va fi

$$\varphi_{max} = \arcsin \frac{\sqrt{n_{cond}^2 - n_m^2}}{n_i}. \qquad 10.2.27$$

Pentru micșorarea pierderilor prin pereții conductorului și, mai ales, pentru înlăturarea influențelor parazite între conductorii unui cablu, conductorii se izolează cu ajutorul unui lac protector al cărui indice de refracție n_m este cît mai mic. Grosimea lacului protector trebuie să nu fie mai mică decît lungimea de undă a luminii transmise.

Conductori de lumină între sursele și receptoarele de lumină se utilizează și în sistemele integrate. Se folosesc în acest scop matrițe din materiale cu indice de refracție mic, în care sînt realizați conductorii de lumină (fig. 10.19,a). Cum însă este dificil să se realizeze o suprapunere exactă a elementelor optronului peste capetele conductorilor din matriță, se folosesc matrițe speciale cu un mare număr de conductori de lumină de diametre mici, turnați în materialul matriței care are n mic (fig. 10.19, b).

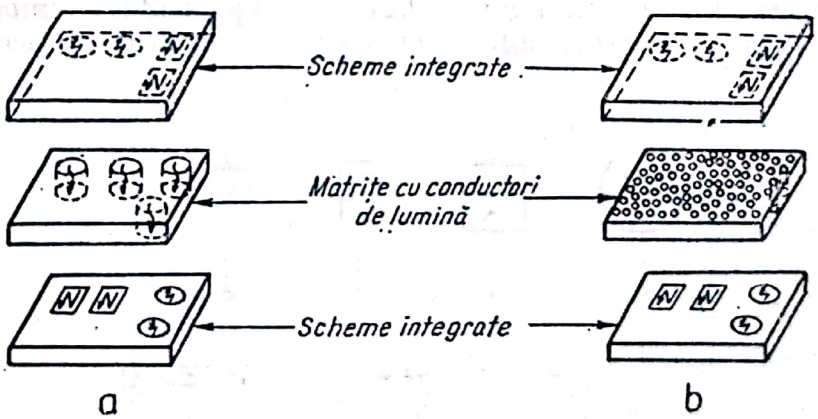


Fig. 10.19

Straturile subțiri au un cîmp larg de utilizare în calitate de conductori de lumină, sticle cu indice de refracție ridicat, ghiduri optice etc. În cazul ghidurilor de lumină se poate folosi și un sistem hibrid, apelîndu-se și la lentilele optice mici pentru refocalizări periodice ale semnalului [81]. În figura 10.20,a este reprezentată schema unui microghid de lumină cu film dielectric f. Dacă grosimea stratului dielectric

Scanned with OKEN Scanner

este egală cu 2 d (fig. 10.20,a), iar indicele de refracție al stratului respectiv este n_s, atunci pierderile în ghid scad proporțional cu inversul lungimii de undă, adică

$$\alpha_d = C\left(\frac{d}{\lambda}\right)^2, \qquad 10.2.28$$

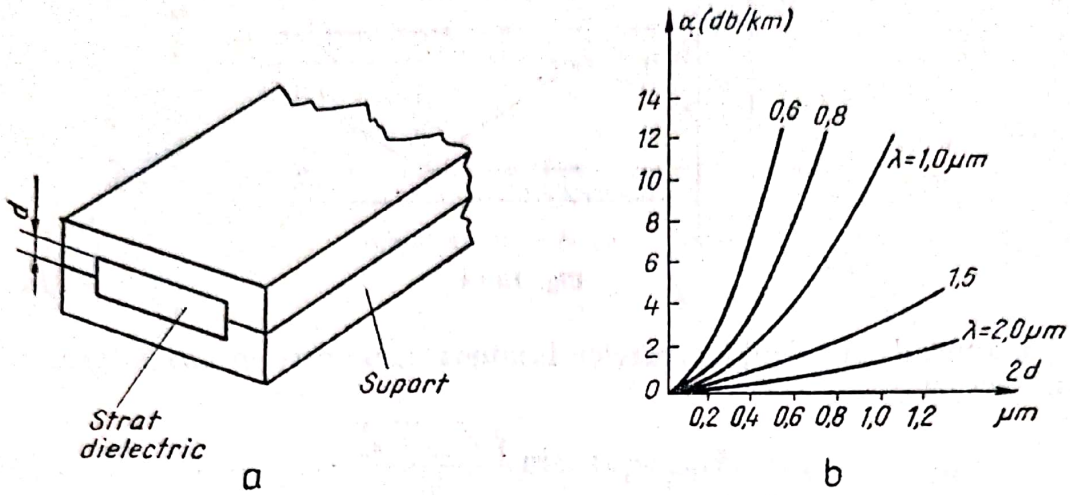


Fig. 10.20

C fiind o constantă. În figura 10.20,b se vede dependența pierderilor microghidului în funcție de grosimea d a stratului și de lungimea de undă a radiației transmise. Mai rămîn de rezolvat problema unui suport convenabil pentru strat (cu pierderi mici), eliminarea dificultăților de îndoire (cotire) a ghidului (cu strat), o rezistență mecanică adecvată a stratului, cît mai puține tensiuni mecanice și neomogenități etc.[3]

10.2.4. *Optroane. Circuite optoelectronice*

Dispozitivele optoelectronice capătă o tot mai largă răspîndire datorită avantajelor specifice acestor dispozitive. Spre exemplificare, aici vor fi prezentate cîteva din circuitele optoelectronice de bază, folosite în diferite aplicații tehnico-științifice. Pentru simplificare, în figura 10.21 sînt reprezentate simbolurile folosite în optoelectronică la notarea diferitelor elemente optoelectronice.

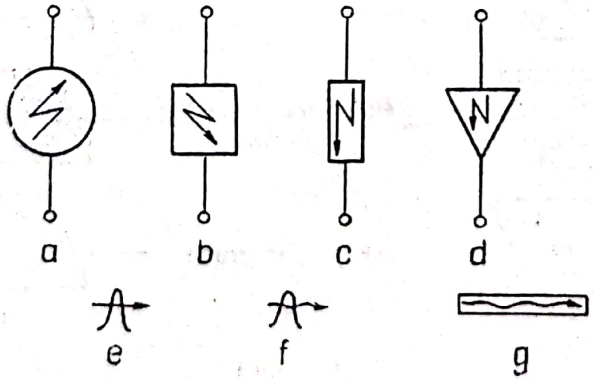


Fig. 10.21

Unul dintre cele mai simple dispozitive optoelectronice este *optronul*, format dintr-un fotoemițător și un fotoreceptor legate între ele. Cu asemenea dispozitive combinate în diferite moduri, avînd asigurate diferite tipuri de legături inverse

[3] Vezi și [82÷84].

(optice, electrice sau combinate), se pot realiza practic toate schemele folosite în optoelectronică.

Astfel, în figura 10.22 sînt arătate o schemă de amplificare a semnalelor electrice (10.22,a) și o schemă de amplificare a luminii (10.22,b) realizate cu ajutorul optroanelor. În primul caz receptorul de lumină este o fotorezistență, legătura dintre sursă și receptor făcîndu-se pe cale optică; în cazul al doilea legătura optică este înlocuită prin legătura electrică directă între fotodetectorul care servește ca „intrare" a schemei și fotoemițătorul care dă semnalul de ieșire. Fotodetectorul poate fi o fotorezistență, care, sub acțiunea semnalului luminos „de intrare", își micșorează rezistența, ceea ce duce la creșterea tensiunii aplicate fotoemițătorului, acesta emițînd un semnal optic de putere mare (amplificare). Cu ajutorul schemei din figura 10.22,a se pot obține amplificări apreciabile; după datele lucrării [49], cu astfel de scheme se pot obține amplificări de putere de ordinul a $7 \cdot 10^4$.

Introducînd, pe lîngă legătura electrică (fig. 10.22,b), și o legătură optică inversă (de reacție), se obține un optron cu o caracteristică proprie unui montaj bistabil (trigher) (fig. 10.23). Legăturile de reacție pot fi de ambele tipuri și existente concomitent. În figura 10.24 se dă schema unui optron cu rol de comutator regenerativ, la care legătura directă este optică iar cea de reacție este electrică [50].

Tot cu ajutorul optroanelor în diverse montaje și cu diferite combinații ale legăturilor de reacție se pot realiza transformarea spectrală (a luminii infraroșii în lumină vizibilă, de exemplu), stabilizatoare ale intensității fluxului luminos, celule de memorie și circuite logice pentru mașinile electronice, elemente de automatizare, protecție, măsurare și control etc. În figura 10.25,a,b sînt redate, spre exemplificare, două tipuri de scheme logice realizate cu optroane: schema SAU (fig. 10.25,a) care face operația $a + b = c$ și schema ȘI (fig. 10.25,b) care face operația $a \cdot b = c$. Date suplimentare asupra optroanelor de diferite tipuri, incluzînd construcțiile optoelectronice de tip MOS, asupra schemelor optoelectronice și asupra calculului circuitelor respective, se pot găsi în lucrările [117 ÷ 120].

Metodele optoelectronicii au căpătat o largă răspîndire datorită avantajelor evidente, deși dispozitivele realizate au o destul de mare complexitate tehnică și ca atare un preț de cost încă ridicat [4]. Mari perspective are cuplul format din siliciu și arseniura de galiu. Astfel, diodele laser cu GaAs emit radiații a căror lungime de undă, egală cu 0,9 μ, corespunde domeniului de maximă sensibilitate spectrală a diodelor receptoare din siliciu.

Dintre avantajele cele mai importante pe care le prezintă dispozitivele și tehnica optoelectronică trebuie menționate următoarele:

1) O aproape ideală separare electrică între intrare și ieșire.

2) Posibilitatea de introducere și prelucrare a informațiilor nu numai pe canalele electrice, ci și pe canale optice.

3) Transmiterea semnalului numai într-o singură direcție, fără ca fotoreceptorul să influențeze asupra sursei.

4) Larg diapazon al frecvenței legăturii optice (de la curent continuu pînă la frecvențele de tăiere ale dispozitivelor).

5) Posibilitatea microminiaturizării și mărirea siguranței de funcționare a dispozitivelor, schemelor și sistemelor optoelectronice, consum mic de energie, legături fără contact și fără interacții reciproce etc.

6) Legăturile optice între blocurile funcționale permit o considerabilă mărire a vitezei semnalului, fapt extrem de avantajos în sistemul de automatizare și calculatoare electronice.

---

[4] Cu toate acestea producția de dispozitive optoelectronice a căpătat extindere industrială [11, 76÷99]

Scanned with OKEN Scanner

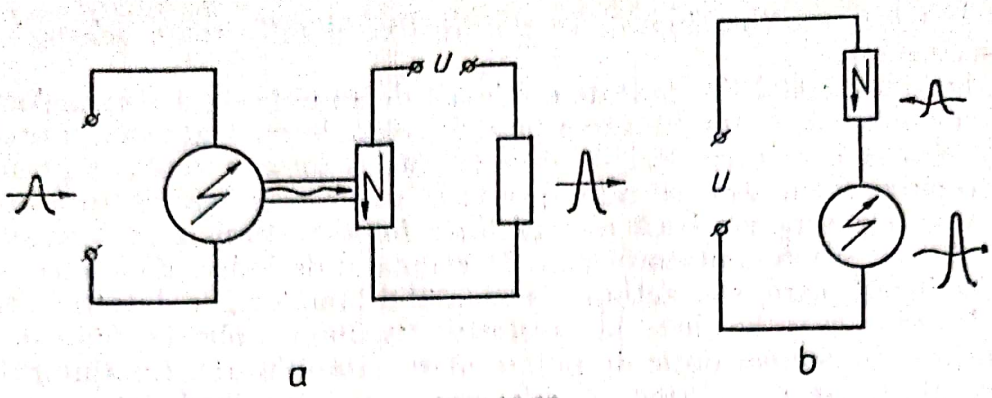


Fig. 10.22

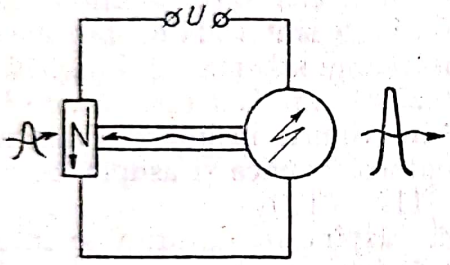


Fig. 10.23

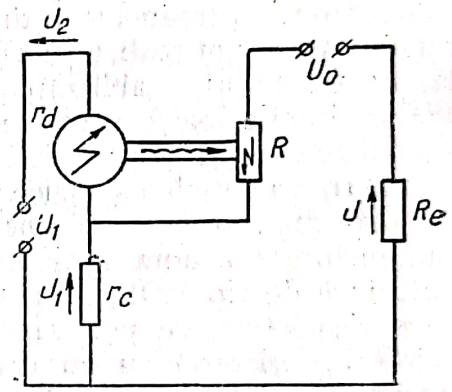


Fig. 10.24

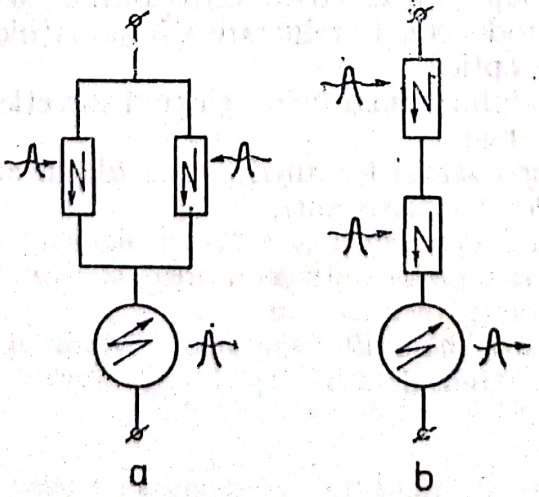


Fig. 10.25

10.3. Aplicațiile straturilor subțiri în optică, energetică, automatică și tehnică de calcul

10.3.1. *Straturi optice antireflectante. Oglinzi și filtre optice*

După cum s-a arătat în capitolul 7, straturile subțiri ale diferitelor materiale prezintă spectre de absorbție în diferite regiuni ale spectrului, în funcție de natura materialului și de grosimea stratului. Coeficienții de reflexie și de transmisie (în regiunile de transparență) diferă de asemenea în funcție de grosimea peliculelor dacă aceste grosimi se află într-un raport bine determinat față de $\frac{\lambda}{2}$ sau $\frac{\lambda}{4}$ (fig. 7.3). Din figura 7.3 se vede că în cazul unor grosimi egale cu $(2k+1)\frac{\lambda}{4}$, reflectivitatea devine practic egală cu zero, iar transmisia este de 100%. Acest fapt sugerează modalitatea realizării straturilor antireflectante deosebit de utile în construcția diferitelor dispozitive optice (obiective, filtre, celule solare etc.). Aceasta se obține prin depunerea pe suprafața respectivului dispozitiv, a unui strat de grosime $\frac{\lambda}{4}$ sau $(2k+1)\frac{\lambda}{2}$, ori a unui sistem format din mai multe straturi care să respecte această condiție. Pentru sticlă-crown cu $n = 1{,}51$, stratul antireflectant trebuie să fie dintr-un material cu $n = 1{,}23$, greu de găsit în practică (cu proprietăți mecanice adecvate). Se apelează la un compromis, acceptîndu-se o transparență mai mică prin folosirea MgF_2 cu $n = 1{,}38$; se obține un coeficient de transparență cuprins între 0,75 și 1,33% în loc de 4,3% cît are sticla neacoperită.

Pentru a obține transparență la mai multe lungimi de undă și în scopul măririi eficacității straturilor antireflectante se apelează la tehnica multistrat (uneori pînă la $14 \div 18$ straturi suprapuse). În figura 10.26 este redată reflectivitatea

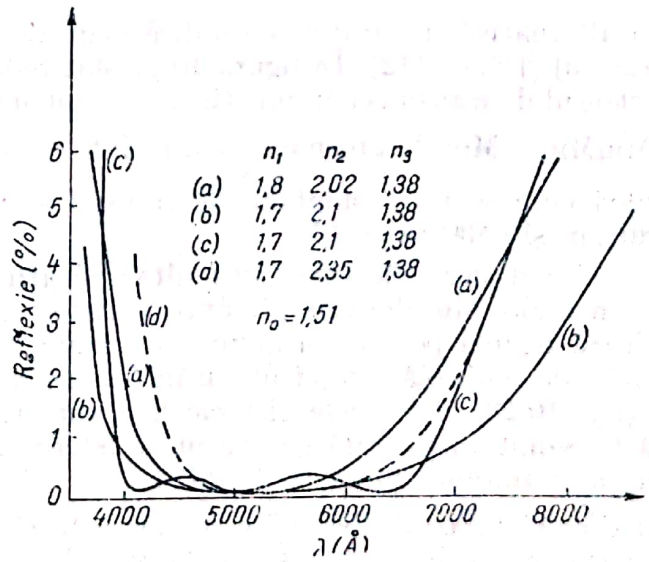


Fig. 10.26

calculată pentru trei straturi depuse pe sticlă (a, b, c), precum și reflectivitatea observată (curba punctată, d) în funcție de lungimea de undă 101. Cele trei straturi depuse prin evaporare în vid, în cazul curbei d) (punctate), erau alcătuite din $MgF_2(n_2 = 1{,}38) + CeO_2(n_2 = 2{,}35) + CeF_3(n_1 = 1{,}7)$ în dispoziția $\frac{\lambda}{4}$, $\frac{\lambda}{2}$, $\frac{\lambda}{4}$. După

Scanned with OKEN Scanner

cum se vede, în cazul unui asemenea sistem se obține o bună transparență în domeniul vizibil cuprins între 460 nm și 580 nm [101].

Pentru infraroșu au fost selecționate materiale antireflectante destinate acoperirii dispozitivelor optice care funcționează în acest domeniu. De obicei pentru prisme sau lentile în infraroșu se folosesc Ge și Si ultrapure, cu indici de refracție de 4.1 și respectiv 3,5 (aceștia depinzînd și de temperatură). Cel mai bun material antireflectant pentru infraroșu apropiat ($1 - 8\mu$) este SiO ($n = 1{,}95$) în cazul Si, Ge și InAs [102, 103] și $PbCl_2$ sau As_2S_3 pentru InSb[104]. Pentru domeniul $8 \div 15\mu$ mult mai indicate sînt straturile de ZnS[102]. Ca straturi antireflectante în infraroșu pot fi folosite și SiO_2, Al_2O_3 ori NgF_2[104]. Sistemele multistrat sînt folosite și pentru mărirea gradului de antireflexie și în infraroșu. Se pot menționa de exemplu straturile duble de ($MgF_2 + CeO_2$) [104] și ($MgF_2 + Ge$) [105] pentru Si, de ($MgF_2 + Ge$) și ($SiO + ZnS$) pentru Ge, straturile triple $\left(\text{în } \frac{\lambda}{4}\right)$ de ($Sb_2S_3 + SnO + ThF$) pe Ge [101] etc. Acestea din urmă asigură un grad de transmisie de peste 90% între 2,1 și 6,5 μ [105, 106].

În aparatura optică, în fotometrie sau în tehnica laser este nevoie uneori de suprafețe perfect reflectante sau de acoperirea unor suprafețe cu straturi reflectante (oglinzi). Aceste oglinzi se pot obține prin depunerea straturilor de metal (Al, Ag, Au, Rh, Cu, Pt) [107] sau dielectrice.

Straturile subțiri metalice utilizate ca oglinzi absorb adesea considerabil lumina, de aceea în diferite dispozitive optice se folosesc acoperiri reflectante cu straturi dielectrice (simple sau multiple). Cele mai indicate materiale pentru acoperirea sticlei ($n = 1{,}50$) sînt straturile de ZnS ($n = 2{,}3$), TiO_2 ($n = 2{,}6$), Sb_2S_3 ($n = 2{,}7$), Ge ($n = 4{,}0$), Te ($n = 5{,}0$) etc. depuse cu $d = \frac{\lambda}{4}$ sau $d = m\frac{\lambda}{4}$, în care m = număr impar [108]. Aceleași proprietăți reflectante ca și în cazul unui strat în $\frac{\lambda}{4}$ se realizează prin depunerea alternativă de straturi cu indice mare de refracție (M) și cu indice mic de refracție (m) [109 ÷ 112]. În figura 10.27 sînt redate curbele experimentale pentru coeficientul de transmisie în funcție de λ, pentru un număr variabil (impar) de straturi MmMm... Mm de grosime $\frac{\lambda}{4}$, din ZnS ($n = 2{,}32$), alternate cu $ThOF_2$ ($n = 1{,}5$). După cum se vede, minimul de transmisie (maxim de reflexie) este cuprins între 580 nm și 6800 nm [113].

Straturile dielectrice și metalice reflectante au multe aplicații în interferometrie, în tehnologia laser și în multe alte domenii ale opticii. Astfel, în construcția laserilor cu gaz se utilizează oglinzi pentru un anumit domeniu de lungimi de undă spre a putea obține reflexia multiplă a fasciculului într-o cavitate interferometrică de tip Perot-Fabry (fig. 10.28). În aceste sisteme una din oglinzi (de exemplu oglinda 2) trebuie să fie semitransparentă pentru un λ determinat) spre a permite ieșirea radiației laser de o anumită lungime de undă.

Cu ajutorul depunerilor metalice și dielectrice se pot realiza diferite filtre (selective) care să permită transmisia unor radiații și oprirea altora. Oglinzile descrise mai sus reprezintă filtre selective de reflexie. De obicei se apelează la sisteme multistrat de tipul **M**mMm... **M**m din materiale dielectrice și metale, cum sînt sistemele Al—Ge—SiO, Al—SiO—Cr—SiO[114], Pt—SiO_2—Pb—SiO_2, Mo—Al_2O_3—Mo etc.

Filtrele de transmisie se obțin similar prin acoperiri multistrat de tipul **M**mMm.. **M**m**M** sau (**M**m**M**m... **M**m**M**) (Mm'M) etc., în care $n_m < n_{m'} < n_M$ [112]. În figura 10.29 sînt reprezentate caracteristicile tipice (idealizate ale unui filtru pentru λ

Scanned with OKEN Scanner

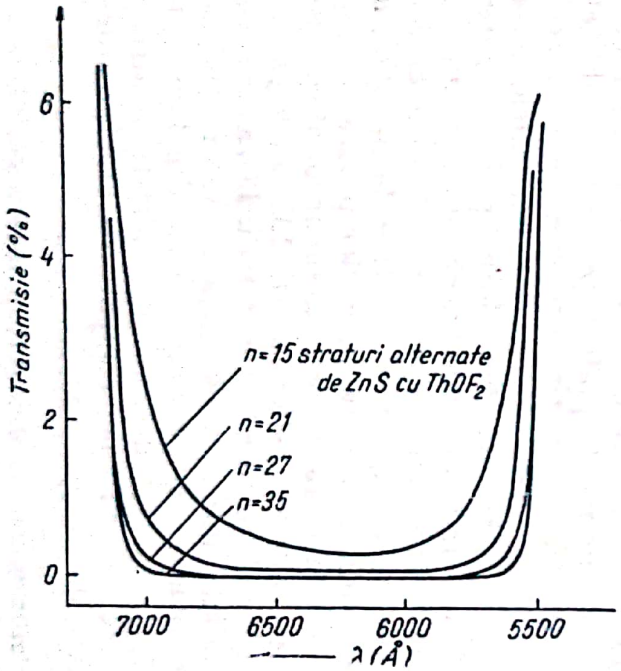
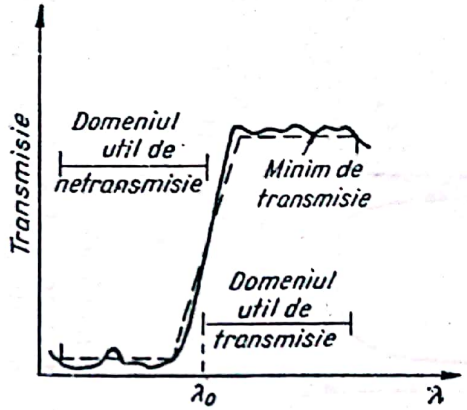
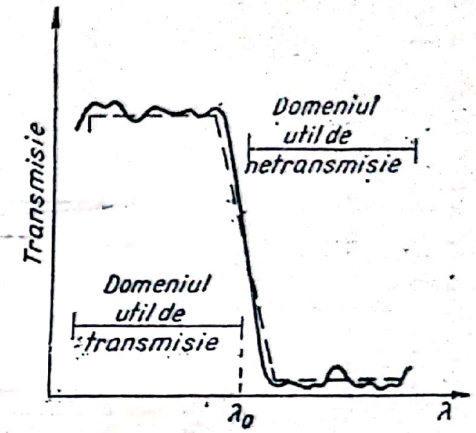


Fig. 10.27



a



b

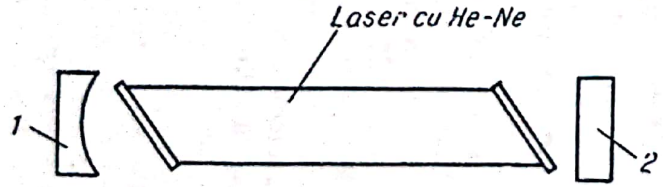


Fig. 10.28

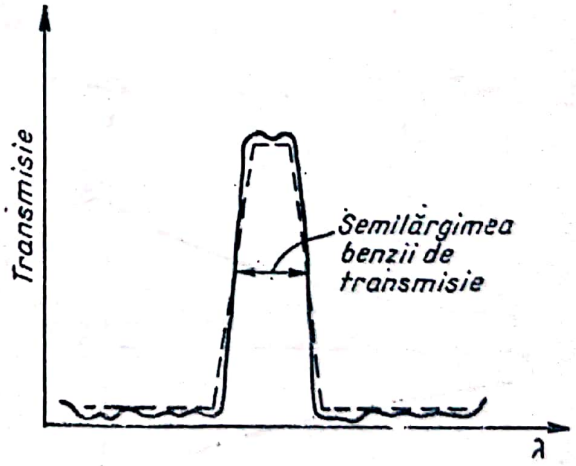


Fig. 10.29

mari (fig. 10.29,a), pentru λ mici (fig. 10.29,b) și ale unui *filtru de bandă* (fig. 10.29,c) [112]. Caracteristica de transmisie a unui filtru de bandă îngustă, realizat practic pe baza straturilor MmMm... și Mm'M este redată în figura 10.30,a[112], iar în figura 10.30,b este reprezentată caracteristica unui filtru similar realizat cu 15 straturi dielectrice [121].

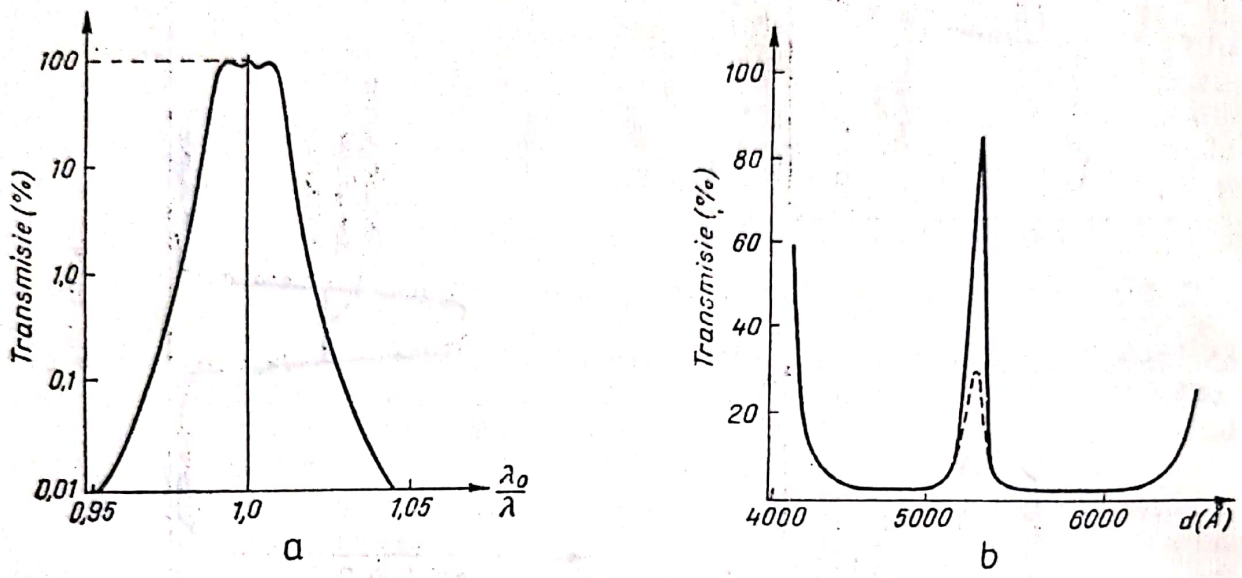


Fig. 10.30

10.3.2. *Detectoare de radiații. Celule solare*

Dispozitivele optoelectronice fotodetectoare sînt detectoare de radiații în diferite domenii ale spectrului. Ele au fost analizate pe larg în § 10.2 și în capitolul 7. Astfel, pentru vizibil și ultravioletul apropiat se folosesc detectoare (fotorezistențe, fotodiode etc.) cu CdS și CdSe, ZnSe, iar pentru infraroșu se utilizează detectoare cu GaAs, InSb, Si, Ge, PbS, PbTe, PbSe. Aceste fotodetectoare pot fi realizate din monocristale, sau mai ales sub formă de straturi subțiri monocristaline (epitaxiale) sau policristaline și chiar sub formă de prafuri presate (în tablete). În multe cazuri fotoconductibilitatea în straturi subțiri este mai ridicată decît în monocristale mai ales în infraroșu [123 ÷ 126]. Unele din materialele semiconductoare menționate, cum sînt Si, Ge, CdS etc. sînt folosite pentru construcția detectoarelor de radiații nucleare [127 ÷ 130]. Cele mai răspîndite sînt detectoarele cu monocristale de Si, și Ge, dar în ultimii ani au început să fie folosite și detectoare peliculare (pe baza compușilor semiconductori) sau dispozitive de tip MOS, diode peliculare etc. [131 ÷ 133]. Efectele radiației asupra diferitelor proprietăți (optice, structurale, electrice) ale acestor straturi sau asupra parametrilor dispozitivelor pot da informații asupra radiațiilor analizate. Astfel autorii [133] au folosit dispozitive optoelectronice de tipul metal-oxid-semiconductor (fotodiodă varicap) pentru măsurarea dozelor integrale de radiații într-o gamă largă de valori ($10^{-2} \div 10^{2}$ rad/h) în paralel cu o cameră de ionizare. După cum se vede din figura 10.31, asemenea dispozitive microminiaturizate sînt deosebit de indicate pentru realizarea unei aparaturi dozimetrice de gabarit mic, echipate cu amplificatoare cu circuite integrate și rezistență mare de intrare [133] [5].

[5] Unele considerații asupra fotoefectului în structurile de tip MOS iradiate sînt făcute de către Gorban și col. într-o lucrare mai recentă [134].

Scanned with OKEN Scanner

Straturile subțiri au un cîmp larg de utilizare la obținerea celulelor solare folosite tot mai mult pentru conversia energiei solare în energie electrică. Referitor la acest subiect există o bogată literatură, numărul lucrărilor publicate pe această temă crescînd mereu, mai ales în ultimii ani. Chiar și în construcția bateriilor solare cu joncțiuni pe monocristale, straturile subțiri sînt folosite la obținerea contactelor semitransparente (de exemplu, din straturi de SnO_2), a filtrelor de radiație solară, a straturilor protectoare antireflectante și antiabsorbante etc. [135 ÷ 140].

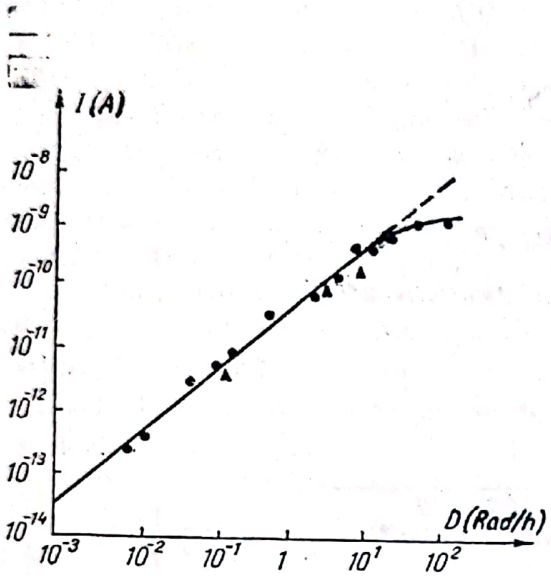


Fig. 10.31

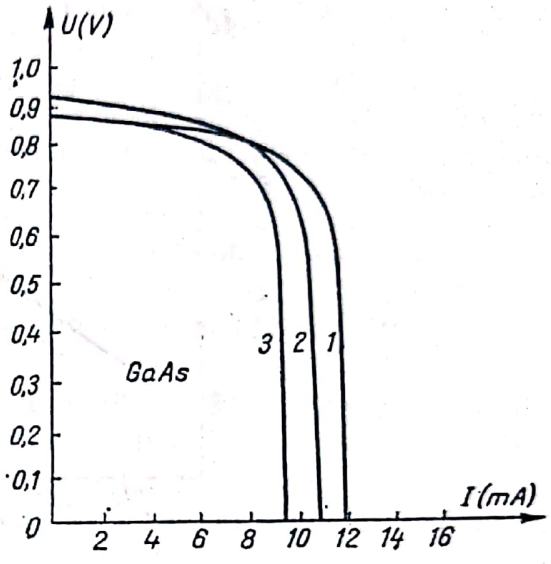


Fig. 10.32

În ultimii ani (după 1970 ÷ 1972) s-au intensificat cercetările pentru obținerea de celule solare cu straturi subțiri în special pe bază de CdS, CdSe, ZnTe, CdTe, GaAs etc. După cum s-a menționat în capitolul 7 multe materiale semiconductoare prezintă efect fotovoltaic, iar unele din ele ca Ge, GaAs, CdTe, ZnTe, CdSe etc., sub formă de straturi subțiri, sînt caracterizate printr-un efect fotovoltaic anomal [141÷146]. Din nefericire efectul fotovoltaic puternic (anomal) apare de regulă în straturile subțiri de mare rezistivitate ($\rho = 10^4 \div 10^{10} \Omega \cdot cm$), rezultînd astfel curenți extrem de mici și randamente reduse, neutilizabile în construcția celulelor solare de conversie. Mult mai convenabile sînt celulele cu joncțiuni care, deși dau tensiuni mici (0,4 ÷ 0,98 V), au curenți de scurt circuit de ordinul zecilor de miliamperi [147 ÷ 154]. În această direcție o mare răspîndire au căpătat fotodiodele (în regim de conversie a energiei solare, fără sursă auxiliară) de Si, Ge, GaAs etc. În figura 10.32 sînt redate caracteristicile de sarcină a trei fotoelemente din GaAs, la iluminarea lor cu 100 mW/cm²[155]. Randamentul unor asemenea celule de conversie solară este $\sim 10 \div 13\%$, în ultimii ani obținîndu-se chiar $17 \div 18\%$.

Mărirea randamentului la celulele solare cu joncțiuni presupune în majoritatea cazurilor folosirea materialelor și tehnologiilor speciale, ceea ce repercutează asupra prețului de cost al bateriilor solare limitînd utilizarea lor. Ținînd seama de acest fapt se caută metode de perfecționare a tehnologiilor straturilor subțiri în vederea folosirii lor la obținerea bateriilor solare. Rezultate satisfăcătoare au dat straturile policristaline de CdS în sistemul CdS — Cu [156 ÷ 158, 160],precum și straturile de CdSe, CdS — CdSe, sau tabletele (din prafuri sinterizate) de CdS — CdSe [159, 161] etc.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru construcția celulelor solare pot fi utilizate cu succes straturile subțiri epitaxiale, în special ale compușilor $A^{III}B^{V}$[68]. Asemenea celule au fost obținute cu straturi epitaxiale de GaAs [162], GaP[163], $GaAs_{0,43}P_{0,57}$ [164], cu heterojoncțiuni de tip GaP — GaAs [165] etc. În figura 10.33 sînt redate principalele caracteristici ale celulelor solare obținute cu straturi epitaxiale de $GaAs_{0,43}P_{0,57}$ de Epstein și de Balts [164].

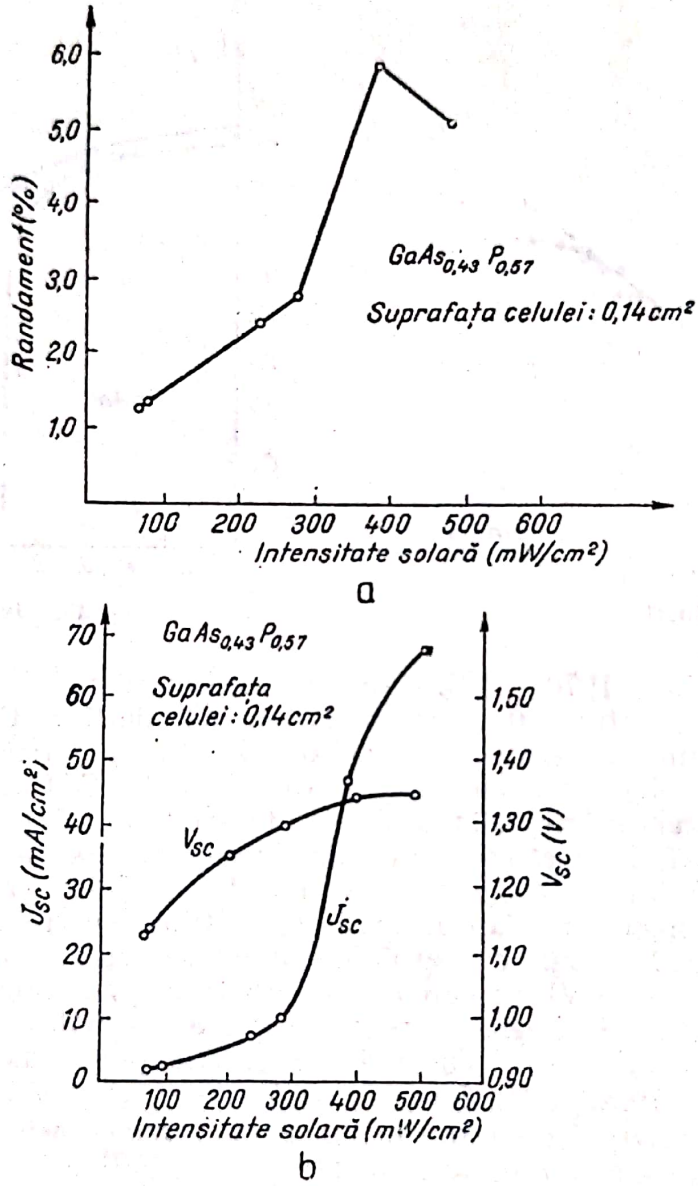


Fig. 10.33

10.3.3. *Traductoare peliculare. Dispozitive de comutare și memorie*

Straturile subțiri sînt utilizate în multe cazuri ca bolometre, termometre, detectoare de radiații etc. Bolometrele sînt dispozitive care își schimbă rezistența sub acțiunea termică a radiațiilor, în special a celor infraroșii. Aceste dispozitive se pot realiza din diferite materiale, pentru diferite temperaturi de lucru și domenii ale spectrului [168 ÷ 171]. În domeniul temperaturilor foarte joase se utilizează

Scanned with OKEN Scanner

bolometre peliculare menținute la temperatura (de lucru) pentru care panta curbei $\rho = f(t)$ este mai abruptă.

Bolometrele peliculare pot fi folosite și pentru detecția radiațiilor nucleare. După cum afirmă Andrews și col. [168], asemenea dispozitive pe bază de NbN sau Ta, care funcționează la temperaturi foarte joase, pot detecta particule α cu energii de ordinul a $5{,}2 \cdot 10^{-13}$ J. În plus, bolometrele cu pelicule supraconductoare pot fi cuplate cu dispozitive criogenice de amplificare (criotroane), pentru utilizarea în domeniul frecvențelor ultraînalte, la detectarea radiațiilor infraroșii etc. Alte tipuri de dispozitive de detecție în infraroșu și a radiațiilor optice sau nucleare au fost analizate în paragraful 10.3.2.

Bolometrele, detectoarele de radiații, dispozitivele de măsurare a temperaturilor (termorezistențe, termoelemente), precum și alte dispozitive similare cu straturi subțiri sînt *traductoare peliculare* care transformă o mărime oarecare în mărime electrică măsurabilă cu instrumente electrice și electronice adecvate. Asemenea traductoare sînt deci de mare utilitate în dispozitivele de măsurare și control, în automatizare etc. În capitolele precedente au fost analizate și alte categorii de fenomene fizice pe baza cărora pot fi realizate diferite traductoare peliculare, cum sînt traductoarele tensorezistive, traductoarele Hall, traductoarele piezoelectrice, feromagnetice etc.

Traductoarele piezoelectrice se folosesc foarte mult ca dispozitive funcționale în electronică și microelectronică (amplificatoare ultrasonice, oscilatoare, linii de întîrziere etc.) [70] și ca elemente de transformare a energiei mecanice în energie electrică [172, 176]. Pentru realizarea de traductoare piezoelectrice peliculare se folosesc straturi de CdS și ZnS [173 ÷ 176], precum și straturile de ZnO [177] cu structură cristalină hexagonală. Straturile se obțin prin pulverizare catodică, evaporare termică în vid sau prin metode de creștere epitaxială pe suporturi de cuarț, Al_2O_3, TiO_2 sau MgO [173, 175].

După cum s-a arătat în § 6.4, pentru a obține traductoare Hall peliculare cu parametri foarte buni se impune de asemenea folosirea metodelor epitaxiale, sau folosirea materialelor cu mobilități mari ale purtătorilor cum sînt InSb, GaAs, InAs, HgSe etc. [68, 70].

Straturile subțiri amorfe, feromagnetice și supraconductoare se folosesc pe scară largă în construcția dispozitivelor de comutare și memorie din echipamentele de calcul și automatizare. Astfel, cu straturi subțiri amorfe se pot realiza comutatoare și celule de memorie pe baza efectului Ovshinsky (dispozitive ovonice) [178 ÷ 180]. Neale și col. [179] au realizat matrici alcătuite din 256 de celule de memorie pe baza efectului de comutare în straturile amorfe depuse pe plăcuțe de Si în care au fost obținute alte elemente active (diode) utile funcționării întregii matrici [6].

După cum se știe (v. și cap. 6) straturile feromagnetice au două stări stabile de magnetizare, cărora li se poate asocia informația „0" sau „1". Comutarea magnetizării dintr-un sens în altul se face prin inversarea sensului cîmpului magnetic, ca în miezurile cu ferite (fig. 10.34). În construcție peliculară, celula de memorie se realizează sub forma unor mici spoturi, cu diametre de 1 ÷ 5 mm, peste care se

[6] În legătură cu dispozitivele de comutare de tip ovonic memorii ovonice precum și alte dispozitive cu straturi subțiri amorfe (dispozitive optoelectronice, dispozitive de redresare), a se vedea și lucrările [180 ÷ 185].

Scanned with OKEN Scanner

depun „conductorii" de înscriere și citire a informației (fig. 10.35). După cum se vede din figura 10.35,b, aceste memorii sînt organizate matricial, avînd un conductor de citire comun în care se induce semnalul de răspuns în momentul interogării unui element matricial oarecare [186, 187]. Similar sînt realizate și memoriile cilindrice cu straturi depuse pe conductori din BeCu [188 ÷ 189]. Un procedeu avantajos de interogare nedestructivă a memoriilor peliculare se realizează cu ajutorul traductoarelor Hall cu straturi subțiri [190] sau cu elemente *bicor* realizate sub formă de perechi de straturi feromagnetice suprapuse [191]. Cu ajutorul straturilor subțiri feromagnetice pot fi realizate și alte dispozitive pentru calculatoare și automatizări, cu bistabili, registre de deplasare, circuite logice etc. [192 ÷ 194]

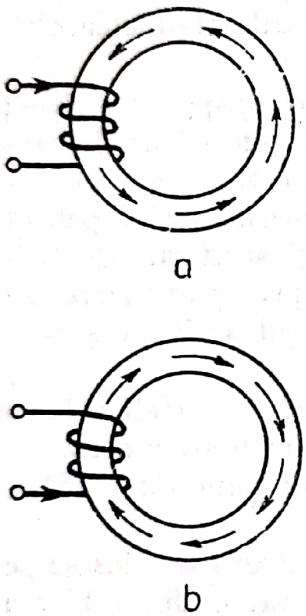


Fig. 10.34

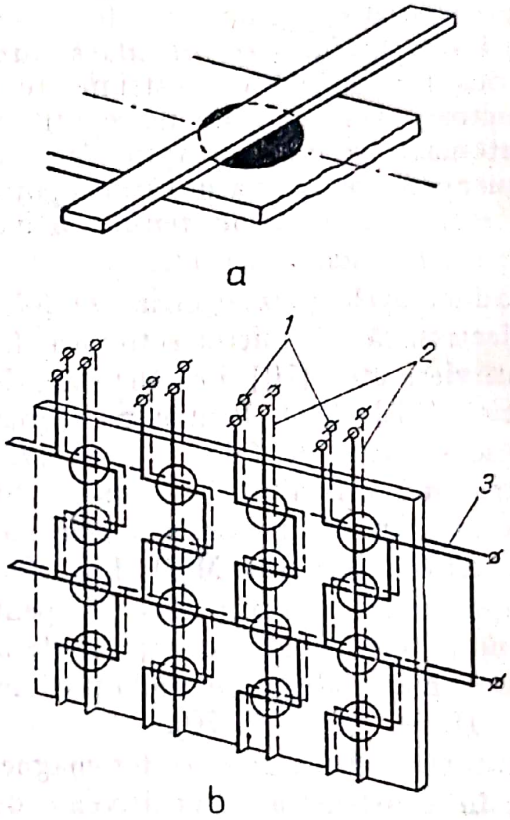


Fig. 10.35

Straturile subțiri criogenice sînt utilizate în construcția criotroanelor peliculare cu ajutorul cărora se pot realiza diferite circuite logice, memorii, dispozitive de comutare etc. Un criotron constă dintr-o mică bară (conductor de tantal, $\Phi = 0{,}25$ mm) pe care au fost înfășurate circa 200 ÷ 250 de spire din niobiu ($\Phi = 0{,}08$ mm) izolate (fig. 10.36, a). Ambii conductori se află în stare de supraconductibilitate, grupul de dispozitive fiind menținut la temperatura heliului lichid (4,2°K). Dacă prin înfășurarea de niobiu trece un curent (de comandă), cîmpul magnetic generat distruge starea de supraconductibilitate din sîrma de tantal, înfășurarea de niobiu rămînînd în stare de supraconductibilitate ($H_{cr_{Nb}} > H_{cr_{Ta}}$, fig. 6.47); ca urmare, rezistența conductorului de tantal crește brusc oprind (practic) trecerea curentului. În momentul întreruperii curentului de comandă, conductorul de tantal revine la starea supraconductoare, permițînd trecerea unor curenți intenși; se observă că astfel se poate realiza și o amplificare a curentului. În construcție pelicular

criotronul este realizat sub forma a două fișii supraconductoare de plumb (electrodul de control) și respectiv din straniu (electrodul de poartă), separați printr-un strat izolator de SiO_2 (fig. 10.36,b) [70, 195].

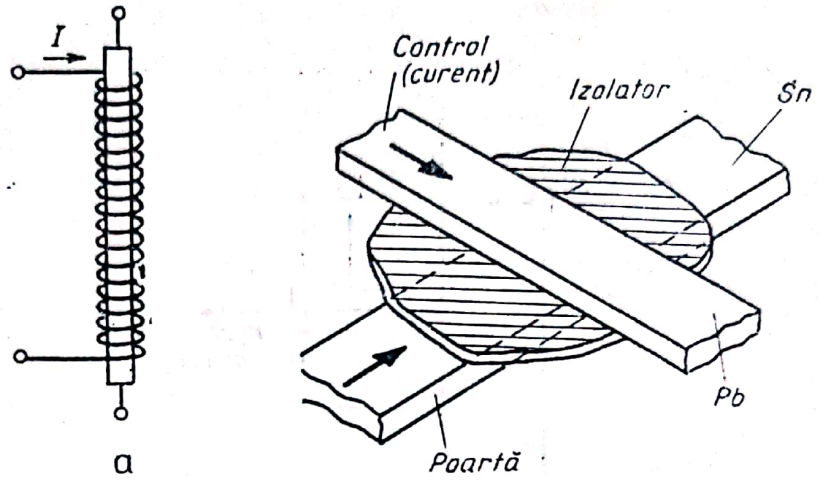


Fig. 10.36

Cu ajutorul dispozitivelor de comutare de tip criotron se pot realiza diferite circuite logice, circuite basculante, celule de memorie (fig. 10.37) etc. [196÷198]. În cazul celulei criogenice din figura 10.38, curenții prin plăcuțele de plumb produc prin însumare cîmpuri critice care acționează în două din cele patru cadrane. Ca urmare, în conductorul de citire, plasat sub placa de staniu, se induce

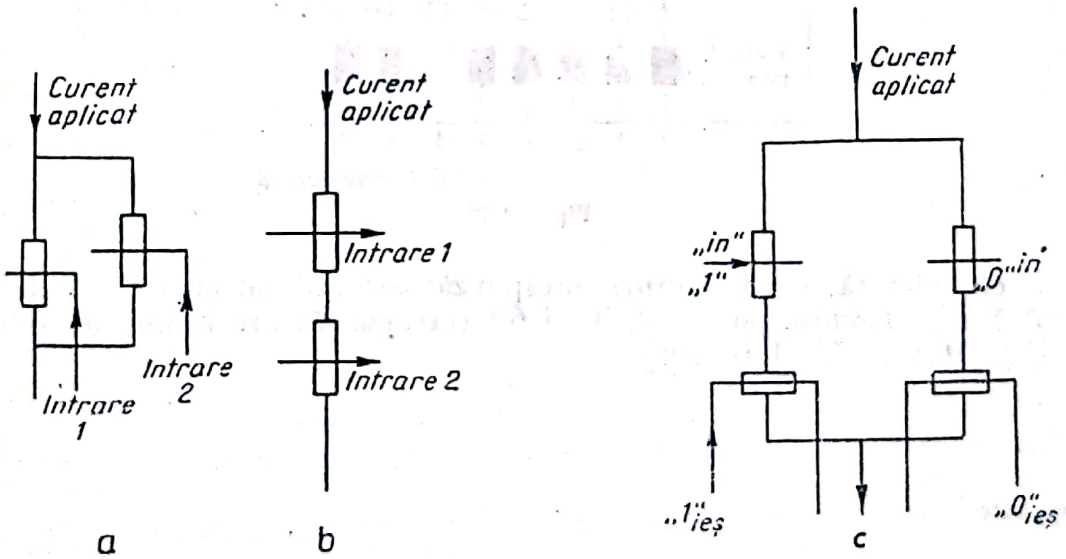


Fig. 10.37

un semnal, pe baza curenților turbionari care apar în regiunile lipsite de supraconductibilitate. Cîmpul poate fi inversat prin inversarea polarității curenților liniilor de comandă. Viteza de comutare în asemenea celule este mare, timpul de comutare fiind de ordinul a 50 ns [195, 197].

Scanned with OKEN Scanner

Blocurile de memorii cu criotroane pot fi organizate matricial sau arborescent, așa cum se vede din figura 10.39. În această figură un criotron deschis este reprezentat printr-un pătrat alb. De la registrul de adrese, care selectează celula de

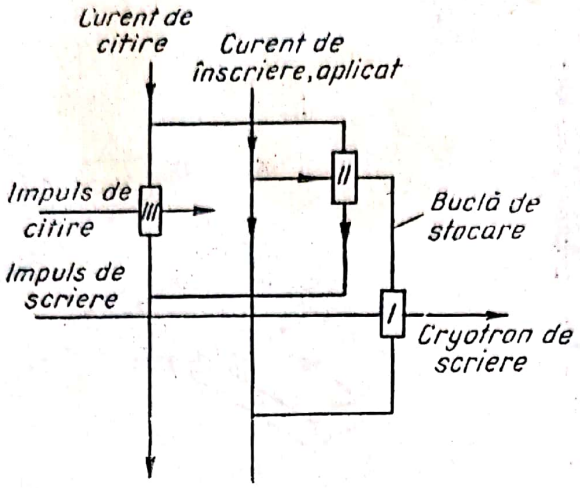


Fig. 10.38

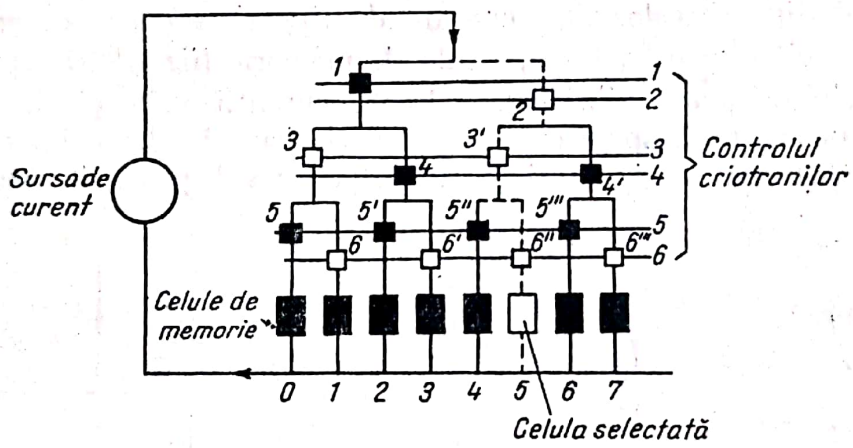


Fig. 10.39

memorie considerată, vin impulsuri corespunzătoare codului binar; astfel, pentru numărul 5 sînt deschise porțile 2, 3′ și 6″ corespunzătoare biților 101 din codul binar (fig. 10.39) [72, 106, 195].

Bibliografie

1. V. V. SLUȚKAIA, *Tonkie plenki v tehnike sverhvîsokih ciastot*, Gosenergizdat, Moskva—Leningrad, 1962.
2. M. CAULTON, „Proc. IEEE", *59*, 1481 (1971).
3. * * * „Proc. IEEE", *59*, No. 8 (număr special) (1971).
4. M. CAULTON și al., „IEEE J. Solid-State Circuits", *SC-3*, 59 (1968).
5. M. CAULTON, H. SOBOL, „IEEE J. Solid-State Circuits", *SC-5*, 292 (1970).
6. E. BELOHOUBEK și al., „Microwawe J.", 13, 29 (1970).

Scanned with OKEN Scanner

7. H. B. DWIGHT, „T. A. I. E. E.", *37*, 1379 (1918).
8. H. A. WHEELER, „P. I. R. E.", *30*, 412 (1942).
9. C. T. KOHN, „P. I. R. E.", *43*, 951 (1955).
10. G. R. HENRY, „J. Appl. Phys.", *43*, 2996 (1972).
11. I. SPÎNULESCU, *Fizica tranzistorilor și principiile microminiaturizării*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1973.
12. R. H. DEAN, P. M. SCHWARTZ, „Solid-State Electronics", *15*, 417 (1972).
13. * * * *Microelectronics* (sub red. E. KEOJIAN), McGraw-Hill, 1963.
14. F. CIORĂSCU, I. SPÎNULESCU, C. POSTOLACHE, *Comunicare*, Facultatea de Fizică, Univ. București, 1969.
15. C. R. CROWELL, S. M. SZE, în *Physics of Thin Films* (sub red. G. HASS, R. E. THUN), Vol. *IV*, Academic Press, New York, London, 1967.
16. VAN DER ZIL, *Fluktuația v radiotehnike i fizike* (trad.), Gosenergizdat, Moskva, 1958.
17. D. MAC DONALD, *Vvedenie v fiziku șumov i fluktuații* (trad. din l. engleză,) Mir, Moskva, 1964.
18. W. SCHOTTKY, „Ann. Phys.", *57*, 541 (1918).
19. I. T. ALEKSANIAN și al., în *Mikroelektronika* (sub red. F. V. LUKIN), vol. *I*, Sovetskoe Radio, Moskva, 1967, p. 285.
20. * * * *Abstracts of International Conference on Thin Films, Veneția*, Abs. 9.4 (p. 139), Elsevier Sequoia, Lausanne, 1972.
21. G. D. ZALLY, J. M. MOCHEL, „Phys, Rev. Lett.", *27*, 1710 (1971).
22. FU H. S., C. T. SAH, „IEEE Trans. Electron. Devices", *ED-19*, 273 (1972).
23. O. MACEK, „Elektrotehnik", *2*, 205 (1948).
24. H. BONITZ, „Nachrichtentechnik", *10*, 443 (1956).
25. H. I. CARLIN, I. TORGOW, „Proc. IRE", *38*, 777 (1950).
26. J. A. LANE, „Nature", *177*, 392 (1956).
27. J. A. LANE, „Proc. IEE", *105B*, 77 (1958).
28. R. I. SCHIFF, „Instrums. and Control Syst.", *33*, 83 (1960).
29. M. V. SCHNEIDER, „Bell Syst. Tehn. J.", *48*, 1421 (1969).
30. S. G. COHN, „IEEE 1969 Int. Microwave Symp. Dig.", *104*, 164 (1968).
31. C. P. WEN, „IEEE Trans. Microwave Theory Tech.", *MTT-17*, 1087 (1969).
32. I. B. BOTT și al., „Solid-State Electronics", *10*, 137 (1967).
33. R. A. GIBLIN, „Electron Lett.", *2*, 236 (1966).
34. G. KING, M. P. WASSE, „Electron Lett.", *2*, 314 (1966).
35. J. A. COPELAND, „Bell Syst. Tech. J.", *46*, 284 (1967).
36. W. T. READ, „Bell Syst. Tech. J.", *37*, 401 (1958).
37. S. M. SZE, R. M. RYDER, „Proc. IEEE", *59*, 1140 (1971).
38. J. C. IRVIN și al., *IEEE International Electron Devices Meeting*, comunicarea 8.8, Washington, oct. 1970.
39. T. MISAWA, „IEEE Trans. Electron. Devices", vol. *ED-14*, p. 580, (1967).
40. W. BOHNE, „Electronic News", *8*, 81 (1963).
41. I. I. ABKEVICI și al., în *Poluprovodnikovîe priborî i ih primenenia*, vol. *16*, 11, Sovetskoe Radio, Moskva, 1966.
42. D. D. Mc CUMBER, A. G. CHINOWETS, „IEEE Trans.", *ED-13*, 3 (1966).
43. F. STERZER, „Proc. IEEE", *59*, 1155 (1971).
44. S. CHRISTENSSON și al., „IEEE Trans. Electron. Devices", *ED-17*, 732 (1970).
45. M. CAULTON, „Microwave, J.", *13*, 51 (1970).
46. A. UHLIR, „Proc. IEEE", *52*, 1617 (1964).
47. * * * „Semicond. Prod. and Solid State Techn.", *37* (1966).
48. R. ENGELBRECHT, J. WEST, „Bell Labs. Rec.", *44*, 329 (1966).
49. R. S. DUNN, *International Solid State Circuits Conference Digest on Technology*, comunicarea 10, febr. 1967.

Scanned with OKEN Scanner

91. J. C. HEY, „Electronika", *37*, 28 (1964).
92. E. L. BONIN, „Electronika", *38*, 3 (1965).
93. * * * „Electronika", *37* (1964).
94. E. LECANON, „Electron profess.", *34*, 51 (1965).
95. G. DIEMER, „Nederl. Nijdscher. natuurkunde", *30*, No. 6 (1964).
96. V. J. FOWLER și al., „T. I. I. E. R.", *52*, 203 (1964).
97. F. L. DE NEGRI, „Electronika", *37*, 26 (1964).
98. * * * „Electronic Design, News", *1* (1964).
99. M. I. COHEN, „Bell Lab. Record", *45*, 247 (1967).
100. J. B. GUNN, „Solid-State Comm.", *1*, 88 (1963).
101. I. T. COX, G. HASS, în *Physics of Thin Films* (sub red. G. HASS, R. E. THUN), Academic Press, New York, 1964, p. 239.
102. J. T. COX, G. HASS, „J. Opt. Soc. Am.," *48*, 677 (1958).
103. J. T. COX și al., „J. Opt. Soc. Am.", *51*, 714 (1961).
104. S. D. SMITH, T. S. MOSS, „J. Sci. Instr.", *35*, 105 (1958).
105. J. T. COX, „J. Opt. Soc. Am.", *51*, 1406 (1961).
106. K. D. LEAVER, B. N. CHAPMAN, *Thin Films*, Springer-Verlag, New York, 1971.
107. L. F. DRUMMETER, jr., G. HASS, în *Physics of Thin Films* (sub red. G. HASS, R. E. THUN) Academic Press, New York, 1964, p. 305.
108. O. S. HEAVENS, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Dover Publications, New York, 1965.
109. L. I. EPSTEIN, „J. Opt. Soc. Am.", *42*, 806, (1952).
110. L. I. EPSTEIN, „J. Opt. Soc. Am.", *45*, 360 (1955).
111. K. L. CHOPRA, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill, New York, 1969.
112. A. THELEN, în *Physics of Thin Films* (sub red. G. HASS, R. E. THUN), vol. *5*, Academic Press, New York, London, 1969.
113. K. H. BEHRNDT, D. W. DOUGHTY, „J. Vac. Sci. Tech.", *3*, 264 (1966).
114. G. HASS, H. H. SCHROEDER, A. F. TUNER, „J. Opt. Soc. Am.", *46*, 31 (1956).
115. V. B. BOGDANOVICI și al., „Poluprovod. tehnika mikroelektronika", *8*, 91 (1972).
116. A. P. KLIMENKO și al., „Poluprovod. tehnika i mikroelektronika", *5*, 88 (1971).
117. A. A. MOLCEANOV și al., „Poluprovod. tehnika i mikroelektronika", *9*, 62 (1972).
118. A. V. MALOVICIKO și al., „Poluprovod. tehnika i mikroelektronika", *9*, 20 (1972).
119. E. I. ADIROVICI (sub red.), *Fotoelektriceskie iavlenia v poluprovodnikah i optoelektronika*, F. A.N., Taşkent, 1972.
120. E. B. KAGANOVICI și al., „Poluprovod. tehnika i mikroelektronika", *9*, 89 (1972).
121. H. D. POLSTER, „J. Opt. Soc., Am.", *39*, 1038 (1949).
122. J. M. SAUREL, M. CANDILLE, „Thin Solid Films", *16*, 313 (1973).
123. I. I. RAVICI, B. A. EFIMOVA, I. A. SMIRNOV, *Metodi issledovania poluprovodnikov v primenenii k halkoghenidam svința PbTe, PbSe i PbS*, Nauka, Moskva, 1968.
124. E. S. RITTNER, S. FINE, „Phys. Rev.", *98*, 545 (1955).
125. R. L. PETRITZ, „Phys. Rev.", *104*, 1508 (1956).
126. A. A. PORACEV, S. N. CECIURIN, „F. T. T.", *4*, 1174 (1962).
127. D. N. POENARU, N. VÎLKOV, *Măsurarea radiațiilor nucleare cu dispozitive semiconducioare*, Editura Academiei R.S.R., București, 1967.
128. G. DEARNALEY, „Progr. in Nucl. Phys.", *9*, 29 (1964).
129. J. M. TAYLOR, *Semiconductor Particle Detectors*, Butterworth, London, 1963.
130. H. E. WEGNER, „I.R.E. Trans.", *NS-8*, 103 (1961).
131. R. O. LITVINOV și al., „Poluprovod. tehnika i mikroelektronika", *8*, 51 (1972).
132. V. G. PANOVA și al., „Poluprovod. tehnika i mikroelektronika", *6*, 76 (1971).
133. V. G. LITOVCENKO și al., „Poluprovod. tehnika i mikroelektronika", *5*, 108 (1971).
134. A. P. GORBAN și al., „Poluprovod. tehnika i mikroelektronika", *11*, 27 (1973).

Scanned with OKEN Scanner

178. S. R. OVSHINSKY, „Phys. Rev. Lett.", *21*, 1450 (1968).
179. R. G. NEALE şi al., „Electronics", *43*, 56 (1970).
180. R. GRIGOROVICI, „Thin Solid Films", *12*, 153 (1972).
181. S. R. OVSHINSKY, „J. Non-Cryst. Solids", *2*, 99 (1970).
182. B. T. KOLOMIETS şi al., „F. T. P.", *3*, 312 (1969).
183. J. FEINLEIB şi al., „Appl. Phys. Lett.", *18*, 254 (1971).
184. B. T. KOLOMIETS şi al., „Rev. Roum. Phys.", *13*, 129 (1970).
185. B. T. KOLOMIETS şi al., „F. T. P.", *5*, 1533 (1971).
186. E. BITTMANN, „IRE Trans. Electronic Computers", *EC-8*, 92, (1959).
187. J. I. RAFFEL şi al., „Proc. IEEE", *49*, 155 (1961).
188. I. DANYLCHUK şi al., în *Proceedings of the Intermagnetic Conference*, Pergamon Press, New York 1964.
189. D. MEIER, „Electronics", *35*, 50 (1962).
190. I. SPÎNULESCU, C. STĂNESCU, „Analele Univ. Bucureşti", *19*, 123 (1970).
191. L. OAKLAND, T. ROSSING, „J. Appl. Phys.", Suppl. to *v. 30*, 54 (1959).
192. T. SMAY, A. POHM, „Electronics", *34*, 59 (1961).
193. K. BROADBENT, „IRE Trans. Electronic Computers", *EC-9*, 321 (1960).
194. U. GIANOLA, „J. Appl. Phys", Suppl. to *v. 32*, 27 (1961).
195. I. GIAEVER, „Phys. Rev. Lett.", *5*, 147, 464 (1960).
196. M. K. HAYNES, *ONR Symposium Report ACR-50* (Proceedings of the Symposium on Superconductive Technique for Computing Systems), mai 1960.
197. L. L. BURNS şi al., „IRE Trans. Electronic Computers", *10*, 166 (1961).
198. T. A. BUCHOLD, „Cryogenics", *1*, 203 (1961).

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

editura științifică

Fiind una dintre primele cărți din acest domeniu, care apare în țara noastră, în primele trei capitole sînt prezentate mai pe larg procedeele și instalațiile de pregătire a straturilor subțiri, iar în capitolul 4 — metodele de control și măsurare a grosimii straturilor subțiri. În capitolul 5 se studiază structura straturilor subțiri, modul de obținere a diferitelor forme structurale, analiza defectelor punctuale etc. Se prezintă, totodată, metodele moderne de studiu: analiza prin difracție de electroni și de radiații X, microscopia electronică etc.

Studiului proprietăților electrice și magnetice ale straturilor subțiri metalice, semiconductoare, feromagnetice etc., îi este consacrat capitolul 6, unde sînt tratate conductibilitatea și mobilitatea (purtătorilor) în straturile subțiri, efecte termoelectrice și termomagnetice, caracteristicile magnetice, viteza de comutare, influența tratamentului termic și a radiațiilor ionizante. În capitolul 7 sînt discutate proprietățile optice și fotoelectrice (absorbția optică, efectul fotovoltaic, efecte de recombinare etc.) iar în capitolul 8 — proprietățile mecanice și termice.

Ultimele două capitole sînt destinate multiplelor aplicații ale straturilor subțiri în diferite domenii: microelectronică, optoelectronică, optică, automatică, calculatoare electronice, celule solare, dozimetria radiațiilor etc.

Lei 26